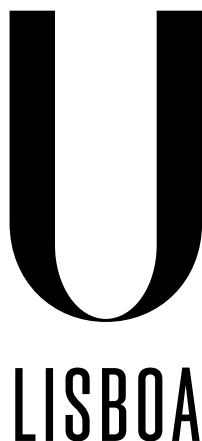


Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Geologia



UNIVERSIDADE
DE LISBOA

**Contribuição para o conhecimento de caulinos de
formações cretácicas e plio-quaternárias da Bacia
Lusitânica**

Sandra Lourenço Amaro

Orientação:

Professor Doutor Jorge Manuel Verdilhão Figueiras
Doutor José Vitor Magalhães Barros Vieira Lisboa

Mestrado em Geologia Económica
(Especialização em Prospeção Mineral)

Relatório final de estágio

2015

Índice

AGRADECIMENTOS	E
RESUMO.....	G
ABSTRACT	I
ÍNDICE DE FIGURAS	K
ÍNDICE DE TABELAS	L
ÍNDICE DE GRÁFICOS	M
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - ENQUADRAMENTO.....	3
2.1 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO	5
2.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	6
2.3 ENQUADRAMENTO LITOESTRATIGRÁFICO.....	7
2.3.1 <i>Cretácico</i>	7
Cretácico de Leiria e Pombal (Zona A).....	7
Cretácico de Óbidos e Caldas da Rainha (Zona B).....	8
Cretácico de Ramalhal (Zona C).....	8
2.3.2 <i>Pliocénico</i>	9
Pliocénico de Leiria-Pombal (Zona A).....	10
Pliocénico das Caldas da Rainha (Zona B).....	10
CAPÍTULO 3 - TRABALHO DE CAMPO.....	11
3.1 AMOSTRAGEM	13
3.2 IDENTIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO DO CRETÁCICO PRESENTE NA ZONA B.....	15
3.3 COLUNAS LITOESTRATIGRÁFICAS	17
3.3.1 <i>Pliocénico</i>	17
Formação de Barracão (Zona A)	17
Formação de Roussa (Zona A).....	18
Pliocénico da Zona B	19
3.3.2 <i>Cretácico</i>	21
Formação da Figueira da Foz, Membro da Calvaria (Zona A).....	21
Formação de Vale de Lobos (Zona C)	23
Formação de Vale de Lobos (Zona B)	24
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIAS DE TRABALHO LABORATORIAL.....	25
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	27
Aproveitamento da fração granulométrica a ser estudada.....	28
4.2 ANÁLISE MINERALÓGICA.....	28
Identificação mineral	29
Avaliação qualitativa.....	30
Grau de cristalinidade da caulinite	31
4.3 ANÁLISE QUÍMICA.....	34
Composição química	35
Superfície Específica	36
pH	37
4.4 ENSAIOS CERÂMICOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	38
Cor dos provetes	38
Curva de desfloculação, viscosidade aparente e formação de parede	38

Retração linear	39
Resistência mecânica à flexão	40
Capacidade de absorção de água	41
CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DOS DADOS LABORATORIAIS.....	43
5.1 APROVEITAMENTO DA FRAÇÃO A ANALISAR	45
5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA FRAÇÃO <45 µm.....	46
5.3 ANÁLISE MINERALÓGICA	47
Identificação e avaliação qualitativa mineral.....	47
Grau de cristalinidade da caulinite	49
5.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	50
Composição química	50
Superfície específica.....	51
pH	51
5.5 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	52
5.5.1 <i>Cor</i>	52
5.5.2 <i>Curva de desfloculação, viscosidade aparente e formação de parede</i>	53
Curva de desfloculação e viscosidade aparente	53
Formação de parede.....	55
5.5.3 <i>Retração, resistência mecânica à flexão (RMF) e absorção de água</i>	56
Retração.....	56
Resistência Mecânica à Flexão (RMF)	57
Absorção de água.....	58
CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO	59
6.1 CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL.....	61
6.1.1 <i>Propriedades mineralógicas e químicas</i>	61
Granulometria e mineralogia	61
Grau de cristalinidade da caulinite e superfície específica	61
Composição química	62
pH	65
6.1.2 <i>Propriedades reológicas</i>	65
Viscosidade aparente e volume de desfloculante.....	65
Formação de parede.....	68
6.1.3 <i>Propriedades Tecnológicas</i>	68
Retração linear e resistência mecânica à flexão em seco.....	68
Retração linear, resistência mecânica à flexão e absorção de água em cozido (950 °C, 1100 °C e 1200 °C)	69
6.2 CONTEXTO GEOLÓGICO	71
6.3 COMPARAÇÃO COM CAULINOS COMERCIAIS.....	71
6.4 APLICAÇÃO CERÂMICA DOS CAULINOS ENSAIADOS.....	74
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	75
TRABALHOS FUTUROS	79
BIBLIOGRAFIA.....	81
ANEXOS I	I
Anexo I.1 - Tabela com as descrições referidas em Rey (1993) que permitiram identificar a Formação cretácica da Zona B.	I
ANEXOS II.....	II
Anexo II.1 – Dimensões dos crivos do analisador de partículas <i>MALVERN Instruments</i>	II
Anexo II.2 – Procedimentos da preparação das amostras.....	II
Anexo II.3 – Procedimentos da granulometria de finos	III

Anexo II.4 – Procedimentos de preparação das amostra para a DRX.....	IV
Anexo II.5 – Limites de detecção dos elementos analisados na FRX.....	VI
Anexo II.6 – Preparação de pastilhas para Fluorescência de raios-X	VI
Anexo II.7 – Difrátogramas do ensaio teste para avaliação das condições de ensaio do método BET ..VII	
Anexo II.8 – Preparação das amostras para superfície específica	VII
Anexo II.9 – Preparação de amostra para pH.....	VIII
Anexo II.10 – Procedimento para a conformação de provetes.....	IX
Anexo II.11 – Procedimento para a preparação da pasta para os ensaios reológicos.....	IX
Anexo II.12 – Curva de desfloculação e viscosidade	IX
Anexo II.13 – Procedimento para a realização do ensaio da taxa de formação de parede.....	X
Anexo II.14 – Ciclos de cozedura em fornocerâmica	X
Anexo II.15 – Procedimentos para a realização do ensaio da capacidade de absorção de água	XI
ANEXOS III	XII
Anexo III.1 - Aproveitamento (rendimento) da amostra com partículas de d.e.e. <63µm, <45 µm, <2 µm e a diferença entre ambos da primeira fase de campo. Os dados para "Rendimento <45 µm" e "Rendimento <2 µm" foram estimados. * corresponde à primeira amostragem de P1.....	XII
Anexo III.2 – Difrátogramas de amostra não orientada da fração entre 63 e 45 µm.....	XII
Anexo III.3 – Difrátogramas da fração <2 µm de amostra orientada normal, glicolada e queimada...	XVI
Anexo III.4 – Difrátogramas de amostra orientada da fração <45 µm (fração principal).....	XIX
Anexo III.5 – (página seguinte) Gráficos do ajuste matemático efetuado para calcular o grau de cristalinidade segundo o Índice WIRI (Chmielová & Weiss, 2002)	XXII

Agradecimentos

Esta tese de mestrado não poderia ter sido realizada sem a ajuda preciosa de algumas pessoas, às quais fica aqui o meu profundo agradecimento.

À minha família, que sei que sentiram a minha ausência em tantos fins de semana, pois nesta fase não me foi possível ir a casa tantas vezes quantas eu queria, e que muitos dias de irritação, mau humor e falta de motivação toleraram, para não falar do prolongamento da data de entrega deste trabalho, pois até a eles pareceu que nunca mais acabava.

A Francisco Estanqueiro, meu namorado, por me ter apoiado nesta fase da minha vida e ajudado com a parte final do texto, fazendo a chamada "caça à gralha" e ter sido um dos que me ajudou a manter a mente saudável (algo difícil em teses académicas).

Aos meus orientadores Prof. Jorge Figueiras (GeoFCUL) e Dr. José Vitor Lisboa (LNEG), pois sem a orientação deles, conselhos e demais ajudas, especialmente na parte final, a qual, por motivos pessoais, apressei e como consequência "obriguei-os" a um esforço extra e a mais trabalho fora de horas. A eles um obrigado e um pedido de desculpa pela fase final.

Às instituições onde me foi permitida a entrada e o uso dos laboratórios para a preparação das amostras e a realização dos ensaios, nomeadamente o Departamento de Geologia da FCUL (GeoFCUL), Departamento de Química e Bioquímica também da FCUL e o LNEG, de Lisboa e do Porto.

À Prof. Ana Paula de Carvalho, professora do Departamento de Química e Bioquímica, assim como à Cristina (aluna de doutoramento) e à Ana, pela oportunidade de trabalhar no seu laboratório, pela ajuda e disponibilidade em explicar-me o método BET.

Ao Geólogo Rui Matias e ao Eng. Paulo Pedro que nos acompanharam nas saídas de campo e nos permitiram acesso às diversas explorações, e ainda ao Sr. Luís Vieira (CEO da Sabril, SA) pela prontificação em apoiar este trabalho. Assim, um agradecimento igualmente importante, às empresas que nos concederam acesso às frentes de exploração e nos permitiram colher amostras para análise: Argilis – Extração de Areias e Argilas, Lda; Sabril – Areias, britas, caulino, SA; José Aldeia Lagoa e Filhos, S.A.; Aldeia & Irmão, S.A.; Inerlena, S.A; Franco, Lda e ainda a empresa responsável pela exploração da pedreira "Cotelos" em Campo (Caldas da Rainha).

Um agradecimento especial a Vera Lopes do GeoFCUL que está sempre disponível para ajudar, dar ideias e aprender com quem lhe está a pedir ajuda, mesmo em dias preenchidos. Sem ela, a parte laboratorial teria sido um pesadelo, pois só com o apoio dela é que conseguir ultrapassar algumas dificuldades, por exemplo, como fazer a preparação das amostras, como fazer os ensaios e a ganhar confiança em mim ao realizar os ensaios de maneira a ter certeza de que os dados estão corretos.

Outro agradecimento igualmente especial ao Dr. Pedro Rodrigues, também do GeoFCUL, a quem tantas vezes recorri para que me explicasse (várias vezes) como se realiza a DRX e a FRX como se procedia à preparação das amostras, e ainda ao facto de ele ter sugerido e ajudado muito na parte do ajuste matemático dos difratogramas, para o cálculo da caulinite. Foi ele quem me ensinou a fazer esse ajuste.

À Prof. Ondina do LNEG de Lisboa que me ajudou a perceber aspetos dos difratograma para que a interpretação dos mesmo fosse a melhor possível.

Ao Dr. Álvaro, do laboratório do LNEG do Porto, pela ajuda importantíssima nos ensaios cerâmicos realizados no Porto.

A todos os GEECOs, meus colegas e amigos, Mário Oliveira, Marta Codeço, Luís Santos, Patrícia Ribeiro e Erica Godinho pelos momentos de alegria, brincadeira e também frustração partilhados.

À *Alumni* GEECO Filipa Luz, a "chefa", que tanto me ajudou a não perder a sanidade mental através de momentos de risos, gargalhadas e de jantaradas/almoçaradas, momentos esses onde incluo a Sofia Pereira.

Por último, mas muito especial, um profundo agradecimento aos meus colegas e amigos Vili Grigorova, Ilda Calçada, Kateryna Volochay, José Fonseca e Joana Duarte, a quem tão carinhosamente chamo "os meus escravos", pelo tempo, trabalho e atenção despendidos numa altura em que, mesmo estando cheios de trabalho, me vieram ajudar na preparação das amostras para os ensaios cerâmicos, estando horas a fio a fazer a separação via húmida. A ajuda deles foi fundamental.

A todos aqui referidos e outros que ajudaram, mesmo que indiretamente, o meu sincero agradecimento.

Resumo

Este trabalho incide sobre as características de caulinos de idade pliocénica e cretácica, depositadas no contexto da formação da Bacia Lusitânica (Cretácico), Bacia do Mondego e da transgressão marinha ocorrida no Pliocénico, com recolha de 6 amostras do Cretácico e 3 do Pliocénico. As amostras do Cretácico foram depositadas em ambiente fluvial proximal durante a formação da Bacia Lusitânica, bem como uma do Pliocénico; enquanto que apenas duas amostras, ambas do Pliocénico são representativas de ambientes costeiros, designadamente deltaico e lagunar.

Os objetivos do trabalho são a identificação de características distintivas entre amostras de idades diferentes, a caracterização laboratorial das amostras, através de análises granulométricas, mineralógicas, químicas e tecnológicas, e ainda indicar quais as aplicações possíveis para as matérias-primas analisadas. Estes ensaios recaíram sobre a fração granulométrica inferior a 45 μm , de cada amostra, pois desta forma consegue-se uma aproximação ao processo industrial.

Os vários ensaios realizados foram os seguintes: granulometria, identificação e avaliação qualitativa da mineralogia por DRX, cálculo do grau de cristalinidade da caulinite, determinação da composição química e superfície específica, análise do pH, caracterização da cor dos provetes cerâmicos, determinação das curvas de desfloculação, teor ótimo de desfloculante, viscosidade mínima aparente e formação de parede, e por último avaliação da retração linear, resistência mecânica à flexão e da capacidade de absorção de água.

Dos dados de laboratório apenas foi possível identificar duas propriedades que permitem distinguir amostras de idade diferente: (1) mineralogia – identifica-se haloisite em amostras do Pliocénico, enquanto que nas do Cretácico ela é totalmente ausente; (2) grau de cristalinidade da caulinite – as amostras do Pliocénico têm menor grau de cristalinidade que as do Cretácico

A composição química é semelhante em todas as amostras e apresenta valores em silício superiores aos caulinos comercializados e em alumínio inferiores. O teor em Fe_2O_3 é baixo, geralmente <1%, existindo apenas uma amostra (C1) com teor elevado (cerca de 3%) que provoca o escurecimento da cor com o aumento da temperatura de cozedura.

Quanto às propriedades tecnológicas, apenas é possível concluir que as amostras são muito refratárias, devido aos valores de absorção de água e resistência mecânica à flexão, que são respetivamente elevados e baixos. Estes dados indicam que os provetes cerâmicos não foram sujeitos a temperatura suficiente que permitisse constituir um fluxo vítreo.

Por último, verifica-se que as amostras analisadas são semelhantes aos caulinos de Lácio (Itália) e da Saxónia (Alemanha) e que, à exceção de C1, representam matérias-primas adequadas para "pastas brancas", que após lotação, podem ser aplicadas em cerâmica de construção (telha e tijolo face à vista claros) e de acabamento (pavimento e revestimento, em especial grés e porcelanato).

Palavras-chave: caulinos, Pliocénico, Cretácico, aplicações cerâmicas, Bacia Lusitânica.

Abstract

This work is about characteristics of the Pliocene and Cretaceous kaolins, deposited in the Lusitanian and Mondego Basin's geology context and also in the Pliocene transgression context. To do so, nine samples were collected, six are from cretaceous and 3 from pliocene. The samples from the Cretaceous and one from the Pliocene were deposited in a proximal fluvial environment, while the other two pliocene samples were deposited in a coastal environment (lagunar and deltaic).

This work aims the identification of characteristics that can provide some kind of age distinction among the samples, a laboratory characterization through particle size, mineralogical, chemical and technological analysis and also to point the applications where raw materials represented by the samples of this work can be used. The laboratory analysis were focused on the particle size $< 45 \mu\text{m}$ in order to better represent the industrial process.

The laboratory analysis were: particle size distribution, mineral identification and qualitative assessment by DRX, determination of the degree of kaolinite crystallinity, chemical composition, specific surface, pH analysis, color characterization after firing, determination of deflocculation curves and ideal deflocculant content, slip casting and, at last, assessment of the linear shrinkage, flexural strength and water absorption.

From the laboratory data it was possible to identify only two properties that allows some distinction among samples with different ages: (1) mineralogy – halloysite was identified in pliocene samples and is absent in cretaceous samples; (2) degree of kaolinite crystallinity – the degree of crystallinity is lower in the pliocene samples than in the cretaceous ones.

The chemical composition is similar in all samples and presents higher values of silicon and lower values of aluminum, than in commercially marketed kaolins. The Fe_2O_3 content is low, generally $< 1 \%$, and only in one samples is higher (C1), about 3%, which gives a dark color after firing.

About the technological properties, is only possible to conclude that the samples are very refractory because of the data of water absorption and flexural strength (high and low, with respect). These data gives the information that the ceramic bodies were not subjected to a high temperature enough to turn them glassy.

At last, the analysed samples are similar to Lacio (Italy) and Saxony (Germany) kaolins, which, with the exception of C1, represent raw-materials suited to "white clayey slips", which in turn can be applied in building ceramic materials (roof tiles and bricks bright by look) and finishing ceramic materials (flooring and coating, specially stoneware and porcelain).

Key-words: kaolin, Pliocene, Cretaceous, Ceramic applications, Lusitanian Basin.

Índice de figuras

Figura 1: Mapa com as zonas nas quais recaiu o estudo.	5
Figura 2: Mapa com excertos das cartas geológicas que cobrem cada zona. A Zona A corresponde às Folhas 23-A (Pombal) e 23-C (Leiria), a Zona B às Folhas 26-C (Peniche) e 26-D (Caldas da Rainha) e a Zona C compreende as Folhas 30-A (Lourinhã), 30-B (Bombarral), 30-C (Torres Vedras) e 30-D (Alenquer).	6
Figura 3: Arquitetura da Formação da Figueira da Foz, com representação das variações laterais e verticais segundo a direção ENE e WSW. As amostras colhidas nesta zona integram o Membro de Calvaria. Retirado de Dinis (2001).	8
Figura 4: Quadro com a distribuição das diferentes formações do Cretácico na Bacia Lusitânica, colocando em evidência os vários equivalentes laterais. Aqui pretende-se mostrar que em Ramalhal e Óbidos, existe a Formação de Vale de Lobos e entre a Nazaré e Coimbra (Zona A) existe a Formação da Figueira da Foz. Retirado de Dinis et al (2008). A cinzento estão representadas as fácies marinhas carbonatadas, a azul-arroxeados sedimentos clásticos e carbonatados costeiros, a amarelo correspondem as fácies estuarinas clásticas e a verde as fácies clásticas fluviais a deltaicas.	9
Figura 5: Representação das formações cenozoicas presentes na Bacia do Mondego e na Bacia do Douro. As formações assinaladas pelo retângulo preto são as formações pertencentes ao Grupo de Barracão, das quais a única que não está representada neste estudo é a Formação de Carnide. Retirado de Pais et al. (2013).	10
Figura 6: Mapas com localização das amostras. As estrelas a vermelho são as amostras pliocénicas a azul as de idade cretácica.	14
Figura 7: Localização do troço costeiro onde se realizou a análise para a identificação da formação presente na Zona B. A figura contém uma imagem aérea sobreposta pelas Cartas Geológicas de Portugal, folhas 26-C (Peniche) e 26-D (Caldas da Rainha).	15
Figura 8: Aspeto da passagem do Cretácico ao Jurássico, pelo aparecimento de níveis argilosos de cor vermelha. A orientação da fotografia é sensivelmente N-S (poste está a norte).	16
Figura 9: Pormenor da preservação do preenchimento lutítico de um canal, colocando em evidência o processo erosivo, pois o topo do corpo lutítico (tons acinzentados) está fortemente erodido.	16
Figura 10: Coluna litoestratigráfica representativa da sequência sedimentar de onde se extraiu P1.	17
Figura 11: Coluna litoestratigráfica representativa da sequência sedimentar de onde se colheu a amostra P2.	19
Figura 12: Coluna litoestratigráfica do local amostrado do Pliocénico na Zona B, com localização do nível amostrado (P3).	20
Figura 13: Coluna da sequência sedimentar de Andrés, com localização da amostragem.	21
Figura 14: Coluna litoestratigráfica do local da Zona A de idade cretácica, de onde se colheu a amostra C3.	22
Figura 15: Coluna litoestratigráfica da Zona C e representação dos níveis correspondentes às amostras C3 e C4.	23
Figura 16: Coluna litoestratigráfica representativa do local amostrado de idade cretácica da Zona B, com localização dos níveis a que correspondem as amostras C5 e C6.	24
Figura 17: (Esquerda) – Imagem retirada de Hinckley (1962) exemplificando o aspeto de um difratograma com caulinite de baixo e elevado grau cristalino, respetivamente topo e base da imagem, e quais os parâmetros que entram no cálculo do Índice de Hinckley. (Direita) Exemplos de difratogramas de caulinite de elevado grau de cristalinidade (topo) e baixo grau de cristalinidade (base), com as reflexões tidas em conta na determinação do grau de cristalinidade e o respetivo ajuste matemático (Chmielová e Weiss, 2002).	33
Figura 18: Gráfico da função Lorentziana padrão. Retirado de mathworld.wolfram.com.	34
Figura 19: Difratograma da fração < 2 µm normal, glicolado e queimado de P2, colocando em evidência a presença de halosite após a impregnação de etilenoglicol.	48
Figura 20: Difratograma da fração < 2 µm normal, glicolado e queimado de P3, colocando em evidência a presença de halosite após a impregnação de etilenoglicol.	49
Figura 21: Fotografias dos provetes após as várias cozeduras. À esquerda é a cor após 950 °C, ao centro após 1100 °C e à direita é a cor após 1200 °C. Esta sequência é a mesma para todas as amostras.	53

Índice de tabelas

Tabela 1: Número de amostras por zona e idade e respectivas referências, colhidas na primeira fase de trabalho de campo, totalizando 14 amostras.	13
Tabela 2: Número de amostras colhidas na segunda fase de campo, totalizando 9 amostras a serem estudadas no âmbito deste trabalho. Nas referências finais (Ref. finais) a escolha da letra deve-se à idade (P = Pliocénico, C = Cretácico) e a numeração à posição estratigráfica (1 = formação/camada mais recente, 3/6 = formação/camada mais antiga) dentro das respectivas idades.	14
Tabela 3: Classificação das partículas tendo em conta a d.e.e. de acordo com a classificação de Wentworth, dando ênfase às partículas de d.e.e. <63 µm. Adaptado de McLane (1995).	27
Tabela 4: Distâncias interplanares das 3 reflexões mais intensas de cada mineral, adaptado de Mineral Powder Diffraction File – Data Book (1980), e com os valores obtidos nos difratogramas. A ordem de intensidade das reflexões da caulinite é a esperada da caulinite – 1Md, a da illite/moscovite está de acordo com moscovite – 1M e a dos feldspatos, de acordo com microclina e ortoclase.	30
Tabela 5: Valores dos intervalos do grau de cristalinidade segundo os três autores acima referidos. WIRI é o índice com coeficientes de ponderação de Chmielová e Weiss (2002); AGFI é o Índice de Hinckley com o método de cálculo de Aparicio et al (2000); e HI é o Índice de Hinckley como originalmente proposto por Hinckley (1962). Os intervalos de AGFI e HI foram retirados do trabalho de Aparicio et al. (2000).	34
Tabela 6: Condições de excitação.	35
Tabela 7: Condições de leitura.	36
Tabela 8: Valores mais comuns de superfície específica total dos minerais argilosos, retirado de Gomes (2002).	37
Tabela 9: Valores de RMF_{v-s} a partir dos quais se pode inferir sobre a plasticidade e porosidade de uma argila.	41
Tabela 10: Valores de rendimentos de partículas com d.e.e. <63µm, <45 µm, <2 µm e a diferença entre ambos, relativos a amostra total. Os dados para "Rendimento <45 µm" e "Rendimento <2 µm" foram estimados com base nos dados da curva granulométrica.	45
Tabela 11: Minerais identificados na fração <45 µm com a seguinte importância relativa: ••• predominante, ••• abundante, •• presente, • vestigial. I/M = Illite/Moscovite, D/N = Dickite/Nacrite.	47
Tabela 12: Grau de cristalinidade com base no Índice WIRI de Chmielová (2002).	49
Tabela 13: Dados de química relativos aos elementos maiores da fração <45 µm. Os valores são dados em percentagem de óxidos (%). LD = Limite de deteção. PR = perda ao rubro.	50
Tabela 14: Dados da composição química relativos aos elementos menores da fração <45 µm. Valores em ppm e ordenados por número atómico. LD = Limite de deteção	50
Tabela 15: Dados relativos à superfície específica (SE) que corresponde ^m à superfície específica externa, não tendo sido considerados microporos. Valores dados em (m ² .g ⁻¹).	51
Tabela 16: Valores referentes ao pH das amostras.	52
Tabela 17: Atribuição de cores por comparação visual aos provetes, nas várias temperaturas de cozedura.	52
Tabela 18: Valores de viscosidade aparente e o volume de desfloculante necessário. A viscosidade aparente é dada em centipoise e o volume de desfloculante em percentagem (%peso). O desfloculante utilizado foi hexametáfosfato de sódio.	54
Tabela 19: Dados relativos à formação de parede em mm ² , com medições realizadas aos 5 e 7 minutos. A coluna "Diferença" corresponde à área de parede formada entre os 5 e os 7 minutos.	55
Tabela 20: Valores obtidos dos ensaios de resistência mecânica à flexão e retração, para os provetes em seco e cozido nas diferentes temperaturas (950 °C, 1100 °C e 1200 °C), e dados da absorção de água nos provetes cozidos (950 °C, 1100 °C e 1200 °C).	56
Tabela 21: Valores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e PR. e respectiva razão Al ₂ O ₃ :SiO ₂ . PR = Perda ao rubro .	63
Tabela 22: Matriz de correlação da composição química. PR = Perda ao rubro .	64

Índice de gráficos

Gráfico 1: Distribuição granulométrica das 9 amostras. A classificação dimensional segundo Wentworth: silte grosso $\geq 31 \mu\text{m}$; $15,6 \mu\text{m} \leq$ silte médio $\leq 31 \mu\text{m}$; $7,8 \mu\text{m} \leq$ silte fino $\leq 15,6 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m} \leq$ silte muito fino $\leq 7,8$ e argila $\leq 2 \mu\text{m}$.	46
Gráfico 2: Frequências acumuladas das granulometrias realizadas a fração $<45 \mu\text{m}$. A dimensão das partículas diminui da esquerda para a direita.	47
Gráfico 3: Variação de pH entre idades e amostras, evidenciando o carácter geral alcalino.	53
Gráfico 4: Curvas de desfloculação de todas as amostras. C3 é a única que não apresenta qualquer curvatura no início da adição de desfloculante. A zona onde as curvas apresentam maior variação do declive corresponde à viscosidade aparente.	55
Gráfico 5: Valor da retração nas diferentes fases de ensaio.	56
Gráfico 6: Variação da RMF nas várias fases do ensaio.	57
Gráfico 7: Variação da absorção de água nas amostras após cada temperatura de cozedura.	58
Gráfico 8: Correlação entre pH e os teores em óxidos, onde se verifica que não há correlação entre os óxidos alcalinos (Mg, Na e K) e a correlação com Fe_2O_3 se deve a C1 (viscosidade aparente = 40, % > 3,5).	65
Gráfico 9: Correlação entre a viscosidade aparente e o teor ótimo de desfloculante, diferenciando amostras de Pliocénico de amostras do Cretácico.	66
Gráfico 10: Correlação entre o valor de pH e a viscosidade aparente.	67
Gráfico 11: Correlação entre pH e o teor ótimo de desfloculante.	67
Gráfico 12: Correlação entre a área de parede formada aos 5, 7 e entre 5 e 7 minutos e a viscosidade aparente.	68
Gráfico 13: Correlação entre RMF e retração linear dos provetes após secagem.	69
Gráfico 14: Correlação entre absorção de água e retração linear aos 1200°C .	70
Gráfico 15: Gráfico ternário com a relação entre teores de SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$. O último conjunto é representado no vértice "50% restantes". Adaptado de Ligas et al (1997).	72
Gráfico 16: Comparação dos teores em Fe_2O_3 e Al_2O_3 entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas et al. (1997).	73
Gráfico 17: Comparação do teor em Al_2O_3 , os valores da resistência mecânica à flexão (RMF) em seco entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas et al. (1997).	73
Gráfico 18: Comparação dos valores de absorção de água e retração linear entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas et al. (1997).	74

Capítulo 1 - Introdução

Os recursos naturais minerais podem-se dividir em metálicos e não metálicos, sendo os primeiros relativos a recursos de onde se podem extrair metais (ex.: Au, Pt, W, Cu, Fe, etc.) e os segundos, aqueles de onde se extraem todas as outras matérias-primas (ex.: argilas, agregados para construção, salgema, etc.).

Atualmente, a questão da escassez de recursos é cada vez mais importante para as nações, uma vez que a sociedade de hoje está enraizada num elevado consumo de recursos de todos os tipos, de forma a que o nível de vida seja melhor e mais confortável. Isto faz com que seja necessário e imprescindível conhecer e desenvolver pesquisa sobre os recursos existentes em cada país.

Um dos recursos minerais mais abundantes são as argilas, pelo que não aparenta ser necessário elevada preocupação com este tipo de recurso. No entanto, as argilas não são todas iguais e cada tipo de argila tem inúmeras aplicações desde a cerâmica ao papel, tintas, borrachas, fármacos, etc..

As argilas podem ser sub-categorizadas em argilas comuns (argilas para cerâmica estrutural e argilas para olaria) e argilas especiais (caulino, bentonite, argilas fibrosas, *ball-clay*, *fire-clay*), quando referidas à utilização industrial. As argilas especiais são as mais importantes na indústria pela possibilidade de aplicação em materiais mais nobres, ou seja, com maior valor acrescentado.

O objeto deste estudo são caulinos portugueses (argilas especiais) de depósitos de idade cretácica e pliocénica, enquadrados na unidade estrutural geológica da Bacia Lusitânica. São depósitos onde os poucos estudos existentes são antigos (Barbosa, 1982; Moura & Grade, 1982; Matias & Pacheco, 1998; Pacheco & Matias, 2003) ou debruçam-se essencialmente sobre a fração arenosa (Matias *et al*, 2003). Em Portugal, os caulinos mais estudados localizam-se no norte do país, nomeadamente os caulinos de Alvarães e Bucelo.

Existem duas tipologias de depósitos de caulinos, residuais (ou primários) e sedimentares (ou secundários). Os primeiros são formados *in situ* pela alteração de granitos, não havendo erosão posterior; os segundos correspondem aos materiais da alteração do granitos, que sofreram erosão, transporte e sedimentação. Muitas vezes podem ocorrer depósitos mistos, ou seja, depósitos do tipo sedimentar, mas que na fração arenosa contem grãos de feldspatos alterados após a sedimentação. Os caulinos aqui analisados são de depósitos do tipo misto.

Os objetivos deste trabalho são a caracterização dos caulinos em análise, a análise comparativa, no sentido de identificar propriedades que permitam distinguir amostras com idades diferentes, e ainda a tipologia de recurso. Para tal, o estudo inclui ensaios granulométricos, mineralógicos (identificação e avaliação qualitativa mineral e determinação do grau de cristalinidade da caulinite), químicos (pH, superfície específica e composição química) e tecnológicos (resistência mecânica à flexão em seco e cozido, viscosidade aparente, teor ótimo de desfloculante, formação de parede aos 5 e 7 minutos e absorção de água do material após cozedura).

Neste estudo colaboraram várias entidades, sendo elas: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e as empresas responsáveis pelas explorações onde foi feita a amostragem, designadamente Inerlena, SA, Franco, Lda, Argilis, SA (atualmente Sabril, SA), Aldeia e Irmão, SA, José Aldeia Lagoa & Filhos, SA e ainda a empresa responsável pela exploração da pedreira "Cotelos" em Serra de Bouro.

Capítulo 2 - Enquadramento

2.1 Enquadramento Geográfico

A área deste estudo é vasta, tendo como limites norte e sul, os paralelos de Pombal e Torres Vedras. Os limites este e oeste correspondem respetivamente ao meridiano de Albergaria dos Doze (ENE de Leiria) e à linha de costa (Figura 1).

Nesta área, foram selecionadas três zonas que mostram características geológicas distintas e que, simultaneamente, podem ser consideradas como representativas das unidades caulíníferas. As três zonas são: A - Leiria/Pombal, B - Óbidos/Caldas da Rainha e C - Ramalhal (Torres Vedras).

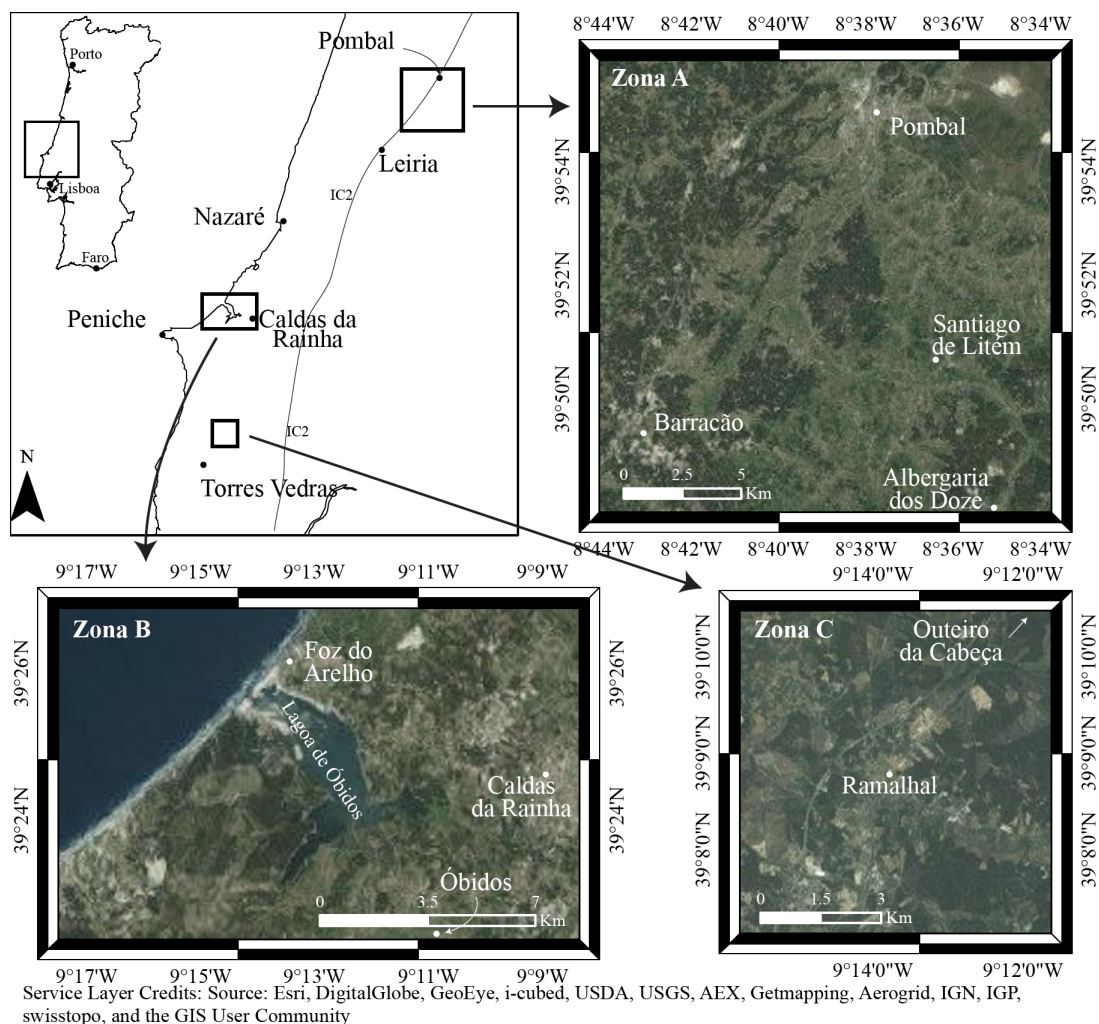


Figura 1: Mapa com as zonas nas quais recaiu o estudo.

Em cada zona foi selecionada pelo menos uma exploração ativa (pedreira ou mina) de modo a facilitar o acesso às formações. Na zona A foram visitadas quatro explorações localizadas em Albergaria-dos-Doze, Andrés (WNW de Santiago de Litém), Barracão e Roussa, pertencentes às empresas Sabril, SA (posterior a Argilis, SA), Argilis, SA, Aldeia e Irmão, SA e José Aldeia Lagoa e Filhos, SA, respetivamente. Na zona B, as explorações em Casal do Moinho Velho (Praia d'el Rei) e em Campo (Serra do Bouro, NW de Caldas da Rainha) são exploradas por Franco, Lda e a empresa responsável pela pedreira de "Cotelos", respetivamente. Por último, na Zona C, foi visitada apenas uma exploração pertencente a Inerlena, SA, localizada em Alto do Areeiro, entre Ramalhal e Outeiro da Cabeça (norte de Torres Vedras).

2.2 Enquadramento Geológico

O contexto geológico em que se inserem as unidades cretácicas é distinto do contexto das unidades pliocénicas. As primeiras correlacionam-se com a evolução e o preenchimento da Bacia Lusitânica, e as segundas, com a Bacia do Mondego e o episódio transgressivo do Pliocénico. Na Figura 2 mostram-se excertos das cartas geológicas, colocando em evidência as idades presentes em cada zona, sendo que o Cretácico está presente em todas elas, enquanto que o Pliocénico apenas se verifica em duas, nomeadamente Zona A e B.

A Bacia Lusitânica é uma das bacias sedimentares, da Margem Oeste Ibérica, formada durante a abertura do Atlântico Norte. Segundo Kullberg *et al.* (2013) ocorreram 4 episódios de estiramento, o primeiro entre o Triásico e o Sinemuriano (Jurássico Inferior basal) e o último (4º) entre o Berriasiano Superior e o Aptiano Superior (ambos do Cretácico Inferior, respectivamente basal e terminal). Foi durante o 4º episódio de estiramento crustal que se depositaram as formações de interesse para este estudo.

Na Bacia Lusitânica a deposição das unidades Cretácicas não foi igual em toda a extensão das zonas em análise, pois a sul do paralelo da Nazaré existe registo geológico de todo o Cretácico Inferior, enquanto que a norte da Nazaré o registo apenas ocorre a partir do Aptiano (topo do Cretácico Inferior) (Dinis *et al.*, 2008).

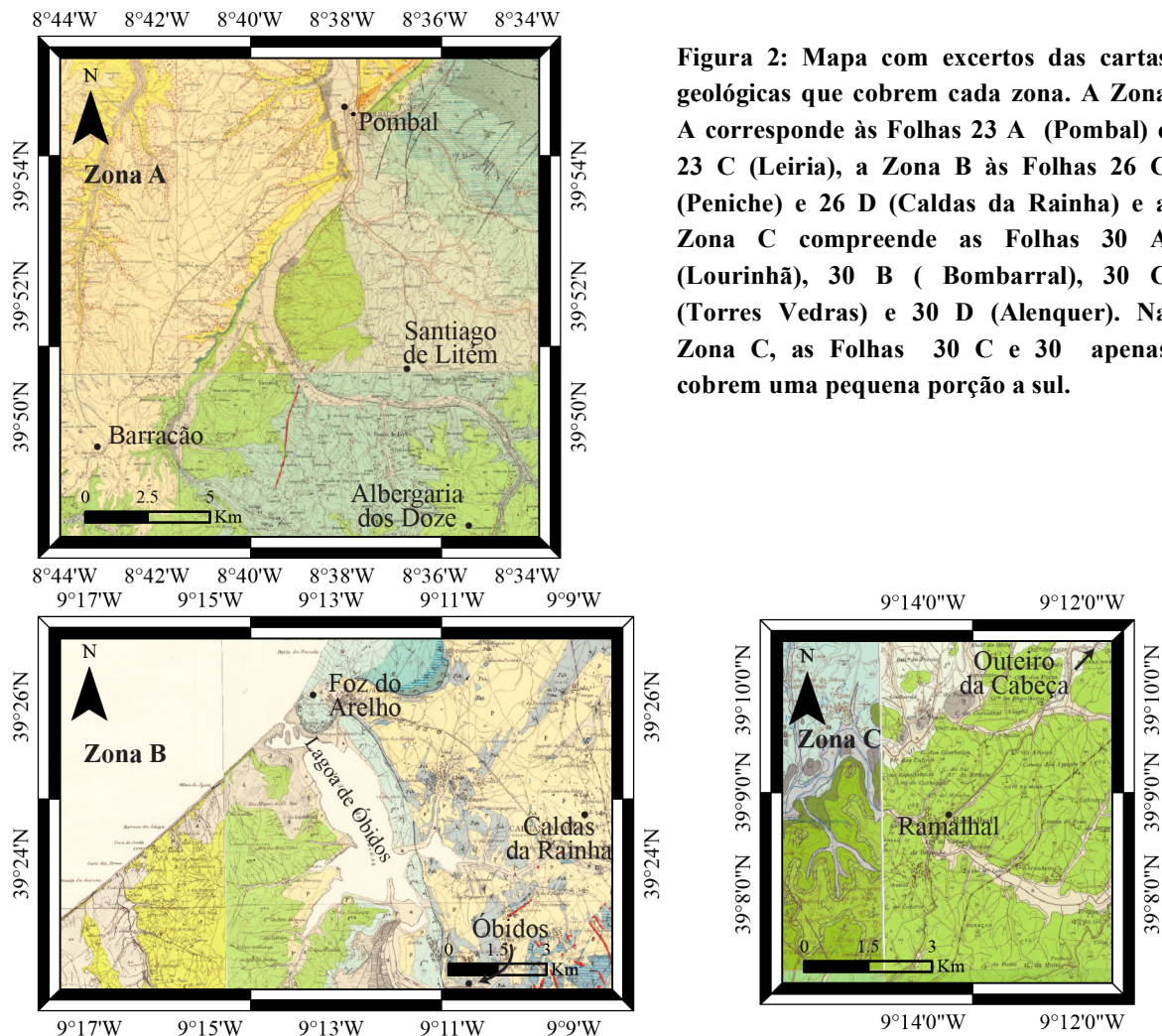


Figura 2: Mapa com excertos das cartas geológicas que cobrem cada zona. A Zona A corresponde às Folhas 23 A (Pombal) e 23 C (Leiria), a Zona B às Folhas 26 C (Peniche) e 26 D (Caldas da Rainha) e a Zona C compreende as Folhas 30 A (Lourinhã), 30 B (Bombarral), 30 C (Torres Vedras) e 30 D (Alenquer). Na Zona C, as Folhas 30 C e 30 apenas cobrem uma pequena porção a sul.

A Bacia do Mondego é uma bacia sedimentar cenozóica, com alongamento NE-SW. O seu preenchimento teve início no Campaniano Superior (Cretácico Superior) e prolongou-se até ao final do Quaternário (Pais *et al.*, 2013). Segundo Pais *et al.* (2013), a sequência sedimentar da Bacia do Mondego é constituída por 8 unidades alostratigráficas (SLD6, SLD7, SLD8, SLD10, SLD11 SLD12, SLD13, SLD14), sendo a penúltima (SLD13) a unidade alostratigráfica de interesse a este estudo,

correspondendo a um sistema prográdante marinho-fluvial (ver Figura 5, página 10). Unidades aloestratigráficas são pacotes sedimentares cujos limites (inferior e superior) correspondem a lacunas sedimentares ou mesmo a superfícies erosivas.

A transgressão que ocorreu no Pliocénico influenciou a sedimentação na Bacia do Mondego (Pais *et al.*, 2013) e formou níveis de praia ou lagunas devido à entrada do mar em zonas deprimidas (Zbyszewski & Moitinho de Almeida, 1960).

2.3 Enquadramento Litoestratigráfico

2.3.1 Cretácico

Em Portugal é possível fazer uma distinção entre o Cretácico Inferior e o Cretácico Superior, na medida em que o primeiro corresponde à colmatação da Bacia Lusitânica, com deposição predominante a sul do paralelo da Nazaré (Zonas B e C) e, a norte do mesmo paralelo (Zona A), corresponde a uma lacuna sedimentar, enquanto que no Cretácico Superior ocorreu sedimentação em praticamente toda a extensão da Bacia Lusitânica (Dinis *et al.*, 2008).

Cretácico de Leiria e Pombal (Zona A)

A norte da Nazaré, o registo geológico do Cretácico Inferior que ficou preservado inicia-se no Aptiano (topo do Cretácico Inferior), com a presença de unidades conglomeráticas que se sobrepõem ao Jurássico por uma superfície de descontinuidade erosiva.

Na Zona A apenas existe uma unidade litoestratigráfica do Cretácico Inferior, definida por Dinis (2001) como Formação da Figueira da Foz, incluindo sedimentos do Aptiano ao Cenomaniano Inferior.

A Formação da Figueira da Foz (Figura 3) é constituída pelos membros de Calvaria, Famalicão, Salgueira, Gondemaria, Caldelas, Faneca e Cachucho (Dinis, 2001). Esta formação corresponde a uma megassequência transgressiva, com diversos episódios mais pequenos regressivos e transgressivos, depositada após o 4º episódio de estiramento crustal. A deposição desta unidade foi controlada por processos de acomodação da deformação (empolamento térmico, formação de estruturas filonianas, basculamento de unidades anteriores, elevação de blocos e diapirismo) e variações eustáticas (Dinis, 2001).

As amostras do Cretácico Inferior colhidas nesta zona pertencem ao Membro de Calvaria, unidade essencialmente conglomerática com algumas fácies areníticas, ambas com forte estruturação interna.

As características sedimentares deste membro permitem identificar a presença de barras longitudinais e transversais, sulcos e pavimentos conglomeráticos, sendo a presença de fácies argilosas rara. Assim, considera-se que o Membro de Calvaria representa depósitos de "planície aluvial entrançada não confinada, perene" (Dinis, 2001).

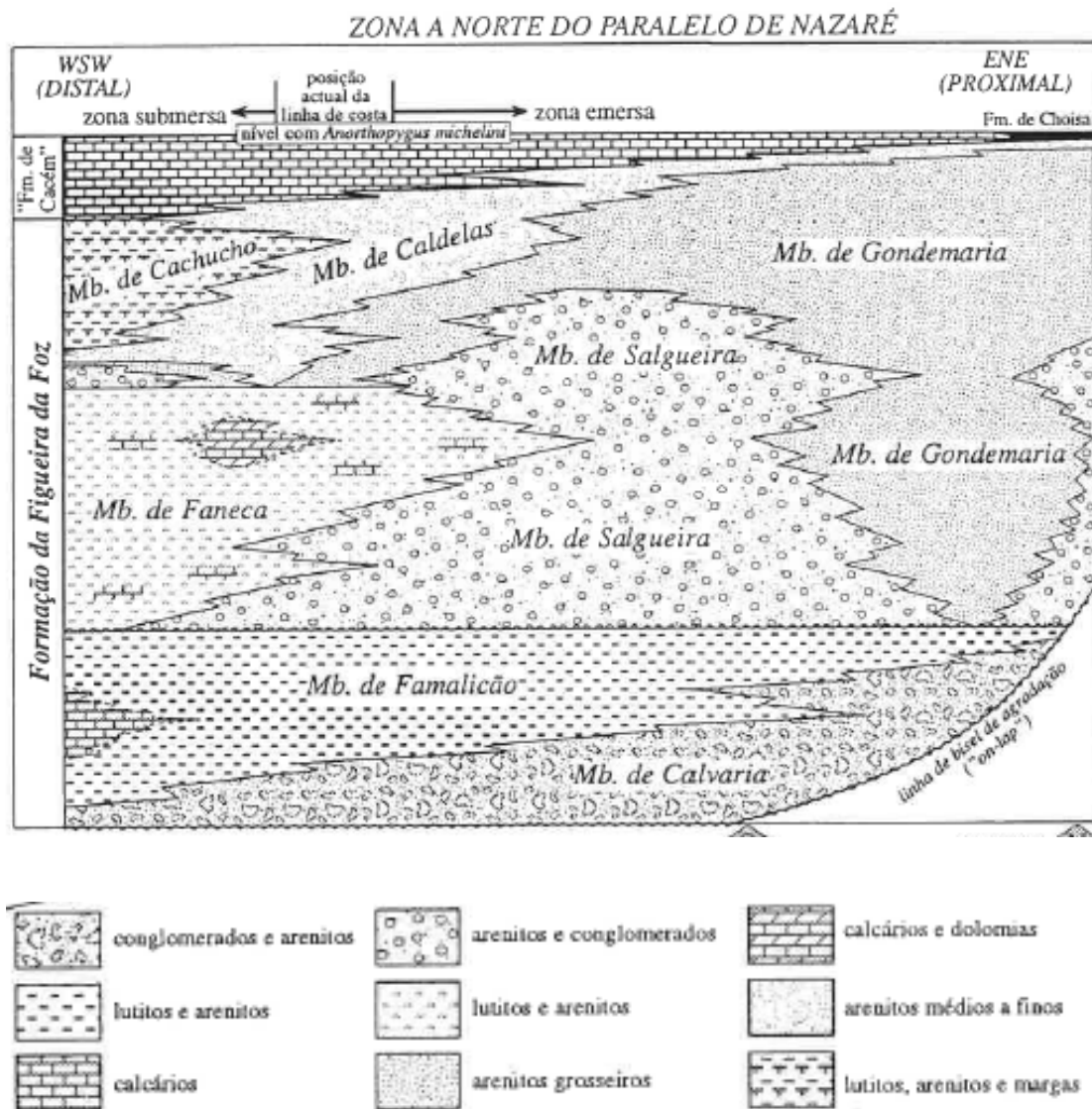


Figura 3: Arquitetura da Formação da Figueira da Foz, com representação das variações laterais e verticais segundo a direção ENE e WSW. As amostra colhidas nesta zona integram o Membro de Calvaria, assinalado simbolicamente com a estrela. Retirado de Dinis (2001).

Cretácico de Óbidos e Caldas da Rainha (Zona B)

Nas cartas geológicas, esta zona é denominada por "Cuvete da Galiota" e as formações presentes são as mesmas das da Zona C. A principal diferença entre as duas zona é a ocorrência de importantes lacunas estratigráficas, pois na Zona B não estão descritas as Formações de Porto Calada, Serreira, Almargem, São Lourenço e Santa Susana (Rey, 1993; Kullberg *et al.*, 2013). Desta forma, na zona B, as formações presentes são, da base para o topo: Vale de Lobos, Lugar d'Além e Fonte Grada.

Cartograficamente não há trabalhos publicados que diferenciem as formações acima mencionadas, no entanto pelas descrições de Rey (1993) e com trabalho de campo, foi possível determinar que a formação a ser estudada é, também, Formação de Vale de Lobos. Uma descrição um pouco mais pormenorizada sobre esta formação segue-se no próximo tópico.

Cretácico de Ramalhal (Zona C)

Jaques Rey realizou estudos e cartografia intensivos nas regiões de Lisboa e Torres Vedras e definiu as formações do Cretácico Inferior para essas regiões. Em Torres Vedras, foram definidas 8 formações, constituindo o Grupo de Torres Vedras (Rey, 1993). Deste grupo fazem parte as seguintes

formações (da base para o topo): Porto Calada, Serreira, Vale de Lobos, São Lourenço, Santa Susana, Lugar d'Além, Fonte Grada e por último Formação de Almargem. Com já mencionado no tópico anterior, na Zona B apenas existem as Formações de Vale de Lobos, Lugar d'Além e Fonte Grada.

O Grupo de Torres Vedras, no geral, representa sequências deposicionais continentais, mais concretamente sequências terrígenas fluviais. Todas as formações do Grupo de Torres Vedras têm espessuras decamétricas, excetuando as Formações de São Lourenço, Santa Susana e Lugar d'Além, que são menos espessas (Rey, 1993; Dinis *et al.*, 2008).

A formação de interesse para este estudo é a Formação de Vale de Lobos, pois as suas descrições referem que a fração argilosa é rica em caulinite e em cartografia recente (Manuppella *et al.*, 2005) faz-se distinção entre as diferentes formações, tornando possível localizar corretamente o local amostrado.

A Formação de Vale de Lobos corresponde a fácies típicas de ambientes fluviais, com sequências sedimentares positivas com espessuras de aproximadamente três metros, as quais correspondem a canais, muitas vezes truncados, e se agrupam formando pacotes areno-conglomeráticos de sensivelmente dez metros (Rey, 1993).

Na Figura 4 apresenta-se um esquema litoestratigráfico que sintetiza a localização das diferentes formações do Cretácico, e onde se pode ver as equivalências laterais.

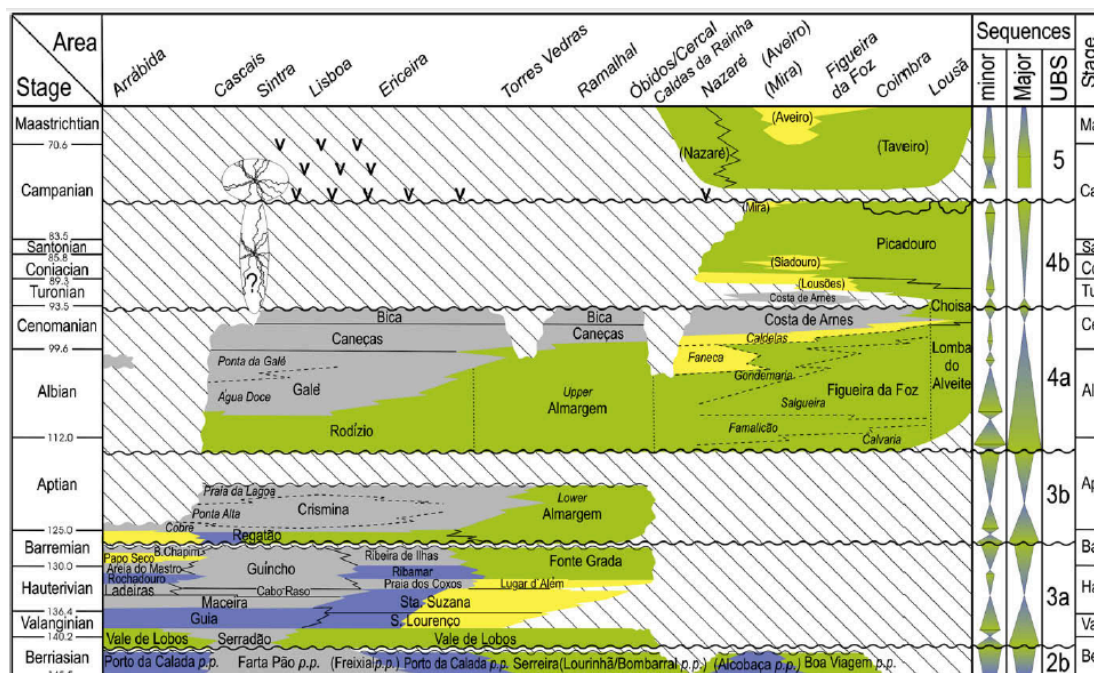


Figura 4: Quadro com a distribuição das diferentes formações do Cretácico na Bacia Lusitânica, colocando em evidência os vários equivalentes laterais. Aqui, apenas se pretende mostrar que em Ramalhal e Óbidos, existem a Formação de Vale de Lobos, e entre Nazaré e Coimbra (zona que corresponderá aproximadamente à Zona A, em termos geológicos) existe a Formação da Figueira da Foz. Retirado de Dinis *et al* (2008). A cinzento representam-se fácies marinhas carbonatadas, a azul-arroxeadado sedimentos clásticos e carbonatados costeiros, a amarelo correspondem fácies estuarinas clásticas costeiras e a verde fácies clásticas fluviais a deltaicas.

2.3.2 Pliocénico

Na zona A, o Pliocénico corresponde à colmatção da Bacia do Mondego, enquanto na zona B, o Pliocénico corresponde ao enchimento de uma zona relativamente costeira, lagunar. Assim, também se verifica uma distinção no Pliocénico a norte e sul da Nazaré: na zona A, o Pliocénico corresponde a sedimentos pertencentes a um sistema fluvial; na zona B, corresponde a sedimentos pertencentes a uma sistema lagunar.

Pliocénico de Leiria-Pombal (Zona A)

Com já referido, é durante o Pliocénico que ocorre a parte final do preenchimento da Bacia do Mondego. A unidade sedimentar da última fase de preenchimento, entre Leiria e Pombal, designa-se por Grupo de Barracão e corresponde à parte distal do sistema fluvial da época (sector SW da Bacia do Mondego), sendo equivalente lateral da Formação de Santa Quitéria (topo do Grupo de Serra de Sacões) (Pais *et al.*, 2013).

O Grupo do Barracão inclui três formações que se organizam em sistema progradante (Figura 5), da base para o topo: Formação de Carnide, Formação de Roussa e Formação de Barracão, sendo as duas últimas objecto de estudo neste trabalho.

A Formação de Roussa é uma unidade arenosa com fácies de frente deltaica, enquanto que a Formação de Barracão é areno-lutítica, com algumas intercalações conglomeráticas, de fácies essencialmente fluviais (Pais *et al.*, 2013).

Era/Érat.	Peri./Sist.	Época/Série	Idade/Andar	Unidades faunísticas	Ma	Fase tectónica	Bacia do Douro (Trás-os-Montes a Nave de Haver)	Bacia do Mondego	Seq. limitadas por descontinuidades (Cunha, 1992)
Cenozóico	Neogénico	Holocénico	Versiliano		0,01		Aluviões	Aluviões	
			Tirreniano				Terraços	Dunas	
		Plistocénico	Ioniano					Terraços	SLD 14
			Calabrian		1,8		Fm. Aveleda	Nível de Serra da Vila	
			Gelasiano	Villaniano	2,6	Iberomanchega	Fm. Mirandela	Fm. Barracão	SLD 13
		Pliocénico	Sup. Placenciano	Rusciniano	3,6		Fm. Bragança	Fm. Santa Quitéria	
			Inf. Zanciano	Turoliano	5,3		Mb. Atalaia	Fm. Telhada	SLD 12
		Miocénico	Messiniano	Valesiano	7,3		Mb. Castro	Fm. Campelo	SLD 11
			Tortoniano		11,6	Bética		Fm. Pombal	
			Serravaliano	Astoriaciano	13,7				SLD 10
			Langhiano	Orleaniano	16	"Arrábida" Neocastelhana			
	Paleogénico	Oligocénico	Sup. Chatiano		20,4		Fm. Vilanica		
			Inf. Rupeliano		23	Castelhana			
		Eocénico	Sup. Pnaboniano		34	Pirenaica			SLD 8
			Inf. Bartoniano						
		Paleocénico	Sup. Luteciano		56	Pré-Pirenaica			SLD 7
			Inf. Ipresiano			Neolaramida			
		Paleocénico	Sup. Tanietiano						SLD 6
			Inf. Selandiano						
		Paleocénico	Sup. Daniano						
			Inf. Daniano						

Figura 5: Representação das formações cenozoicas presentes na Bacia do Mondego e na Bacia do Douro. As formações assinaladas pelo retângulo preto são as formações pertencentes ao Grupo de Barracão, das quais a única que não está representada neste estudo é a Formação de Carnide. Retirado de Pais *et al* (2013).

Pliocénico das Caldas da Rainha (Zona B)

As unidades do Pliocénico das Caldas da Rainha são designadas em Zbyszewski e Almeida (1960) por "Complexo astiano de Nadadouro e Águas Santas" e "Camadas vilafranquianas com lignitos e diatomitos de Óbidos, de Rio Maior, etc." e são constituídas por arenitos com intercalações de diatomitos, lignitos e por vezes argilas.

Capítulo 3 - Trabalho de campo

A componente de campo consistiu na amostragem, caracterização local das formações e execução das colunas litoestratigráfica, tendo sido realizada em 3 fases: a primeira para uma amostragem de reconhecimento, a segunda para amostragem da quantidade de material necessário e a terceira para a caracterização local das formações.

3.1 Amostragem

Os critérios para a primeira amostragem foram definidos com base na localização e idade das formações em exploração, na distinção que as próprias empresas fazem do recurso durante a exploração e nas diferenças litológicas verificadas aquando da colheita, totalizando 14 amostras.

Cada amostra colhida tinha um peso entre 5 a 10 kg (peso este estimado pelo amostrador) com amostragem em canal simples, utilizando o martelo de geólogo e por vezes uma pá de metal.

Das 14 amostras, 4 são do Pliocénico e 10 do Cretácico. Na Tabela 1 estão representadas as amostras colhidas por zona e idade, com as respetivas referências.

Tabela 1: Número de amostras por zona e idade e respectivas referências, colhidas na primeira fase de trabalho de campo, totalizando 14 amostras.

<i>Idade</i>	<i>Zona A</i>		<i>Zona B</i>		<i>Zona C</i>	
	<i>Nº de amostras</i>	<i>Referências</i>	<i>Nº de amostras</i>	<i>Referências</i>	<i>Nº de amostras</i>	<i>Referências</i>
Pliocénico	4	SAC-BS SAC-BI SAC-RS SAC-RI				
Cretácico	4	SAC-A SAC-VAIS SAC-VAA SAC-VAB	3	SAC-CB SAC-CMVInt SAC-CMVInf	3	SAC-ISup SAC-IIInf SAC-IG

A segunda fase de amostragem foi definida tendo em conta os dados obtidos da separação granulométrica das amostras iniciais, que em média foram na ordem dos 10 % para a fração < 45 µm (ver capítulo 5.1). Com esta informação, estimou-se a quantidade de amostra que seria necessário para completar todas as análises e ensaios propostos, considerando a que já tinha sido colhida anteriormente. Os valores obtidos foram muito diferentes, entre 20 kg e 90 kg. Esta estimativa fez com que se optasse por diminuir o número de amostras a colher em cada local, baixando a representatividade. No entanto, tendo em conta que o que se pretende é um estudo inicial, considera-se que a amostragem é válida.

Das 9 amostras finais, 6 são do Cretácico e apenas 3 do Pliocénico (Tabela 2). Na Figura 6 estão localizados os pontos amostrados em cada zona.

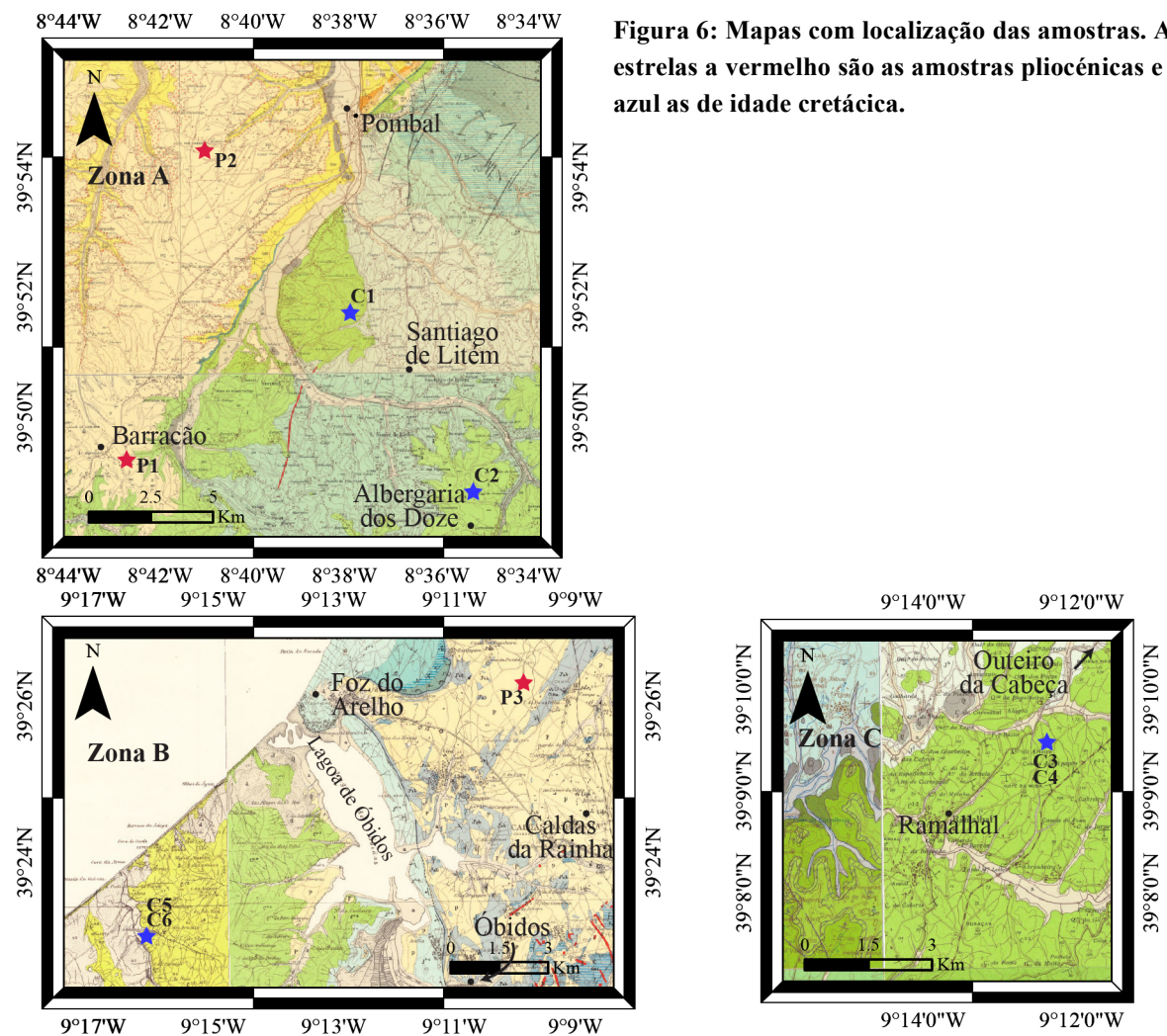
Tabela 2: Número de amostras colhidas na segunda fase de campo, totalizando 9 amostras a serem estudadas no âmbito deste trabalho. Nas referências finais (Ref. finais) a escolha da letra deve-se à idade (P = Pliocénico, C = Cretácico) e a numeração à posição estratigráfica (1 = formação/camada mais recente, 3/6 = formação/camada mais antiga) dentro das respectivas idades.

Idade	Zona A			Zona B			Zona C		
	Nº de amostras	Ref. anteriores	Ref. finais	Nº de amostras	Ref. anteriores	Ref. finais	Nº de amostras	Ref. anteriores	Ref. finais
Pliocénico	2	SAC-BI ¹ SAC-RI	P1 P2	1	SAC-SB ³	P3			
Cretácico	2	SAC-A SAC-VAIS	C1 C2	2	SAC-CMVInt SAC-CMVInf ²	C5 C6	2	SAC-IIInf SAC-IG	C3 C4

¹ Amostra não exatamente igual à colhida na etapa anterior, por motivos de acessibilidade. Não misturada com a anterior por corresponder a uma camada diferente, ou seja, a anterior, deixa de ser considerada.

² Amostra não exatamente igual à colhida na etapa anterior devido a variação dentro da camada. Misturada com a anterior por pertencer à mesma camada.

³ Amostra não colhida na fase anterior, mas adicionada para uma melhor representatividade do Pliocénico.



3.2 Identificação da formação do Cretácico presente na zona B

Para as amostras da Zona B, foi necessário fazer trabalho ao longo da praia d'El Rei para se conseguir identificar as formações em causa: Vale de Lobos, Lugar d'Além ou Fonte Grada. Este trabalho foi feito, durante a terceira fase de campo, com base na observação da Carta Geológica de Peniche (Folha 26 – C) e Caldas da Rainha (Folha 26 – D), à escala 1/50 000 de Oertel, *et al.* (1960), e na observação de características sedimentares distintas, definidas com base nas descrições das formações realizadas por Rey (1993) (Anexo I.1).

A praia d'el Rei é o prolongamento da praia do Baleal para norte até à margem sul da Lagoa de Óbidos (sul da Foz do Arelho), em forma de arco aberto (Figura 7). Esta praia tem uma pequena arribas de 10 a 20 metros de altura em praticamente toda a sua extensão, excetuando nos locais com linhas de água. Por isso há uma boa exposição de afloramentos, o que possibilita a análise que se pretende realizar.

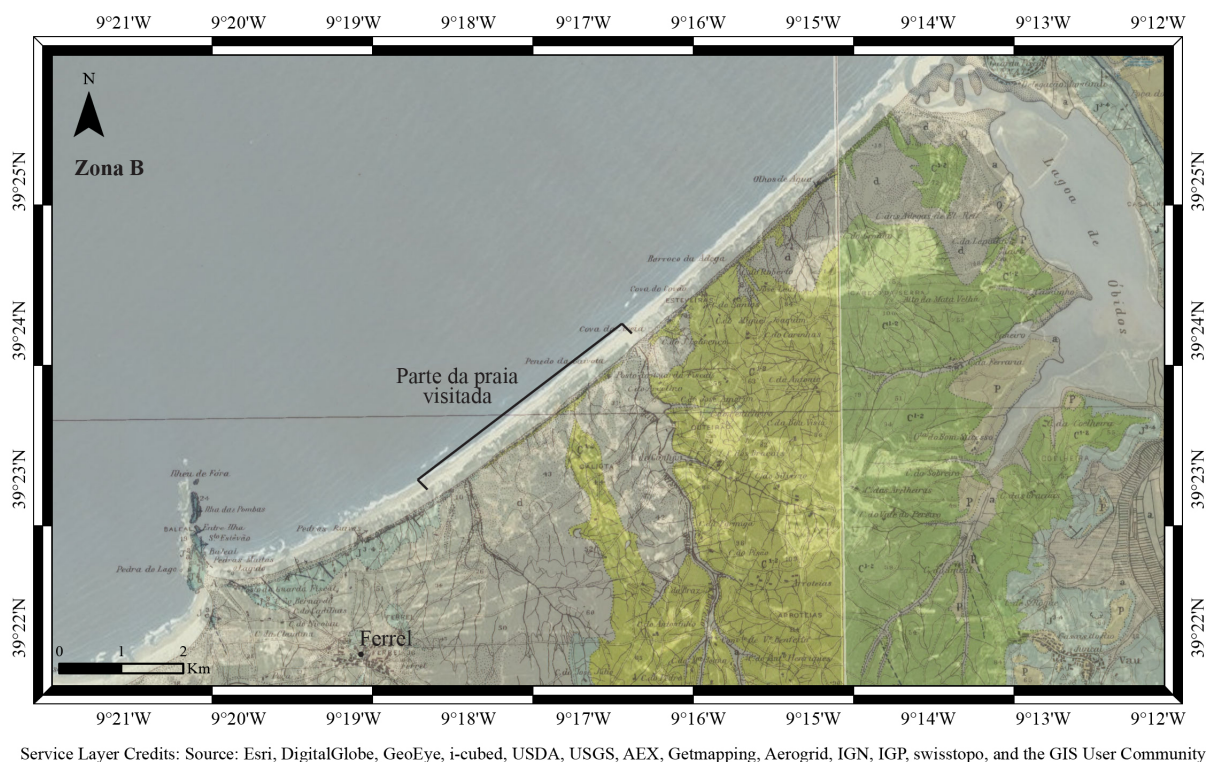


Figura 7: Localização do troço costeiro onde se realizou a análise para identificação da formação presente na Zona B. A figura contém uma imagem aérea sobreposta pelas Cartas Geológicas de Portugal, Folhas 26 – C (Peniche) e 26 – D (Caldas da Rainha).

Pela observação da cartografia verificou-se que, na parte sul da praia, existe o contacto entre o Jurássico e o Cretácico. Percorrendo a praia de sul para norte foi possível notar a passagem do Jurássico para o Cretácico (Figura 8) e analisar as características sedimentares que permitiram fazer esta distinção. As características referem-se essencialmente à descrição geral da formação, à organização sequencial e à natureza dos grãos.

A inclinação geral das camadas nesta linha de costa é aproximadamente 10° para W, o que faz com que ao longo da linha de costa as camadas sejam praticamente horizontais. A inclinação apenas é forte (sensivelmente 20° para N) na zona de contacto com o Jurássico.

Os afloramentos são essencialmente arenosos grosseiros, têm uma tonalidade clara, geralmente branca, não obstante alguma oxidação, e verificam-se abundantes balastos. Também é possível

observar estruturas sedimentares erosivas, que truncam fortemente as camadas inferiores, nas quais pontualmente ficaram preservados os preenchimentos mais argilosos (Figura 9).



Figura 8: Aspeto da passagem do Cretácico ao Jurássico, pelo aparecimento de níveis argilosos de cor vermelha. A orientação da fotografia é sensivelmente N-S (poste está a norte).

Na fracção arenosa, os grãos são de natureza essencialmente quartzosa e verificaram-se também abundantes feldspatos, muitos dos quais evidenciavam alteração *in situ*. A presença de lilitos é significativa e a forma dos grãos é angulosa a sub-angulosa.

A matriz deste afloramento é argilosa, de cor branca (caulinítica) e está frequentemente em volta dos grãos de quartzo, sendo predominante em locais com maior concentração de feldspatos, pois deve-se à alteração dos mesmos.

Não foram identificadas camadas horizontais, com laminações horizontais, características da Formação de Lugar d'Além, que de acordo com Rey (1993) terá cerca de 3 metros de espessura na Cuvete da Galiota.

A Formação de Fonte Grada, com base apenas da descrição bibliográfica, pode ser confundida com a Formação de Vale de Lobos. No entanto, estando as duas referidas como presentes na Guvete da Galiota, considera-se que é a Formação de Vale de Lobos a que corresponde às amostras C5 e C6, por ser a unidade imediatamente sobrejacente ao Jurássico. A inclinação no sentido W, permite-nos fazer esta assunção com alguma segurança, pois isto significa que, no sentido E, as camadas terão

uma posição estratigráfica inferior à observada na linha de costa.

Considerando as colunas litoestratigráficas (subcapítulo seguinte) das amostras C3/C4 e C5/C6, pertencentes à mesma formação, considera-se que C3 e C4 estão numa posição estratigráfica superior a C5 e C6, pois na Zona C as camadas são mais tabulares e com menor abundância de canais erosivos, que pode dever-se à diminuição de energia do acarreo sedimentar.



Figura 9: Pormenor da preservação do preenchimento lutítico de uma canal, colocando em evidência o processo erosivo, pois o topo do corpo lutítico (tons acinzentado) está fortemente erodido.

3.3 Colunas litoestratigráficas

As colunas litoestratigráficas servem para se enquadrar devidamente as amostras, quer no local amostrado, quer na formação correspondente.

A construção destes elementos de estudo foi feita após a terceira etapa de trabalho de campo, com o apoio das observações registadas relativas às características sedimentares, realizadas sobre as paredes de exploração, de onde foi recolhida cada amostra.

3.3.1 Pliocénico

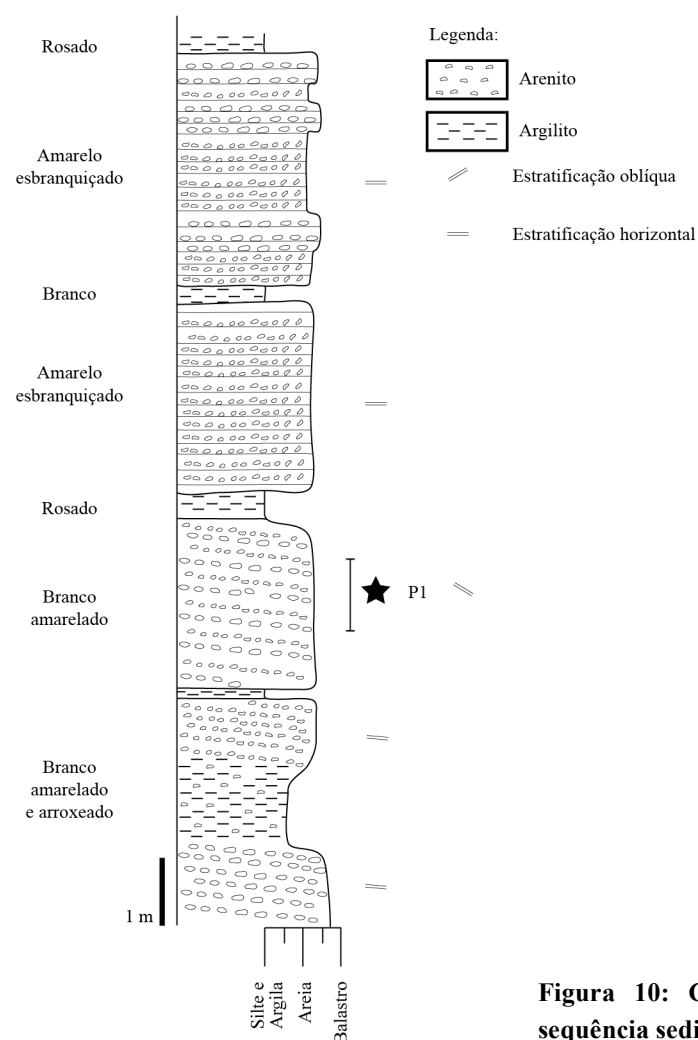
Formação de Barracão (Zona A)

A Figura 10 apresenta a coluna litoestratigráfica correspondente à amostra P1 onde se coloca em evidência as camadas horizontais com estratificação ligeiramente oblíqua, na base, e horizontal no topo. Os níveis argilosos são de pequena espessura e relativamente constantes. Devido à escorrência superficial não foi possível adquirir informação mais precisa sobre este afloramento.

As camadas arenosas são de areia fina a grosseira com abundantes balastos, os quais desenham as superfícies de estratificação oblíquas, por vezes descontínuas. Verifica-se nos níveis/zona de sedimento mais fino a presença de argila de cor branca, que corresponde à matriz presente neste local.

No local de amostragem, indicado pela estrela, em regra os grãos são sub-angulosos, sendo os balastos ligeiramente menos angulosos.

Quanto à natureza dos grãos de areia, a maioria é de quartzo e existem abundantes feldspatos, alguns com indícios de alteração *in situ*. A natureza dos balastos é semelhante à da fração arenosa e inclui quartzitos e intraclastos argilosos, o que indica erosão intraformacional.



As superfícies na base das camadas argilosas, aparentam ser erosivas, mas devido à fraca qualidade de exposição não é possível determinar a natureza exata dessas superfícies.

A sequência deposicional de camadas arenosas com matriz argilosa e camadas menos espessas argilosas, praticamente horizontais e bem definidas, assim como as características dos grãos, indicam que a deposição foi em ambiente fluvial, provavelmente distal.

Figura 10: Coluna litoestratigráfica representativa da sequência sedimentar de onde se extraiu P1 (estrela).

Formação de Roussa (Zona A)

No local de onde se colheu a amostra P2, o afloramento é bastante distinto do local de P1 (Figura 11). É caracterizado essencialmente por uma fração arenosa grosseira, com poucas ocorrências de balastros, estruturas sedimentares enconchadas, zonas ligeiramente silicificadas com forte impregnação caulinitica e uma também forte oxidação. No geral, as camadas têm uma ligeira inclinação ($\pm 5^\circ$) para SSW.

Da base para o topo, pode-se verificar que há diferenças no processo de sedimentação, consoante a posição estratigráfica. Na base, onde foi colhida a amostra, observa-se um sedimento arenoso, de natureza quartzosa (não foram detectados feldspatos), com estruturas internas enconchadas, bem evidenciadas onde ocorre oxidação.

Intercalados na camada de base ocorrem níveis finos (2 a 5 cm), mais ou menos horizontais, de areia grosseira impregnada com uma matriz argilosa de cor branca (caulinitica). Estes níveis, na zona de forte oxidação, são ligeiramente salientes e endurecidos, pelo que se indica a possibilidade de silicificação, associada à oxidação.

No topo da camada de base ocorre uma bancada com uma espessura de ± 10 a 20 cm onde o fenómeno acima descrito é ainda mais intenso.

Acima desta camada, ocorre uma outra onde se consegue identificar estruturas diagnosticantes da presença de canais. Esta camada é encimada por outra bancada caulinitizada.

No topo da parede é bem visível a presença de uma base de canal erosiva, cuja superfície tem uma orientação aproximadamente horizontal.

Entre a camada com canais e a superfície erosiva há uma certa laminação horizontal, no entanto, devido a fracas condições de afloramento, não foi possível fazer uma boa observação das características.

A frente de oxidação (e silicificação?) não é tão forte na parte norte do afloramento e aí as características descritas não são observáveis. Nesse local o sedimento é claro, com algumas intercalações oxidadas, mas não se identificam estruturas sedimentares, nem é possível identificar as bancadas endurecidas de matriz caulinitica.

Na bibliografia a Formação de Roussa é descrita como tendo sido depositada em ambiente deltaico e pelo que se observa no campo, pode-se concluir que se está nessa mesma formação, pois não há estruturas francamente fluviais (proximais ou distais), nem francamente marinhas.

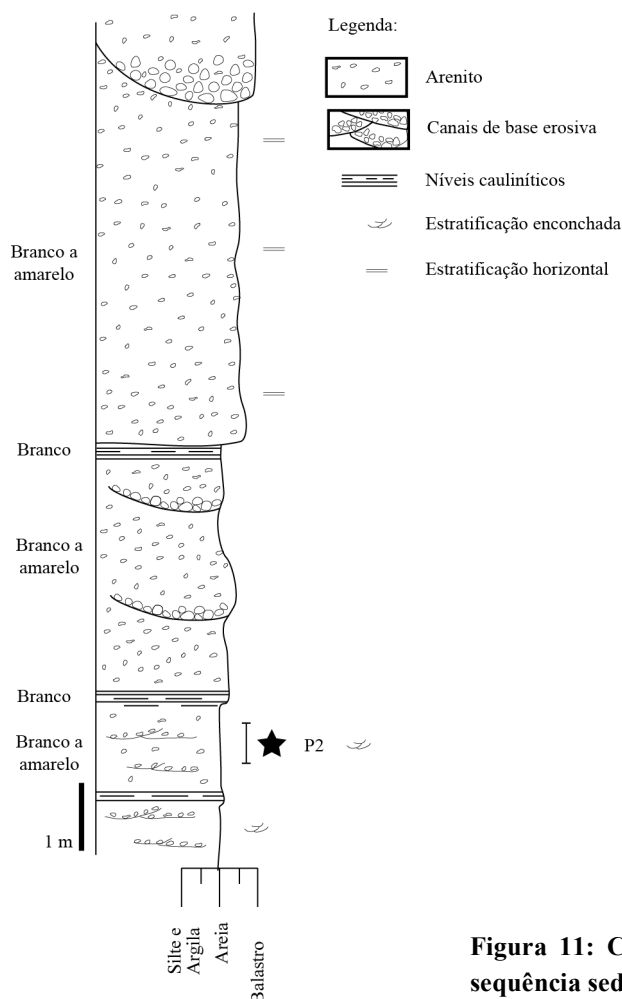


Figura 11: Coluna litoestratigráfica representativa da sequência sedimentar de onde se colheu a amostra P2.

Pliocénico da Zona B

A amostra P3 corresponde a uma sequência arenosa, fina a muito fina. No local da exploração é possível que ocorra uma falha, pelo que se verificam características sedimentares diferentes em outras paredes que não na amostrada.

No local amostrado é possível individualizar 3 camadas (Figura 12). Na camada de base e de topo, a sequência é praticamente a mesma, sem nada a salientar, pois é um arenito fino a muito fino, homogéneo, de cor branca e com laminações horizontais. A camada da base é truncada pela camada intermédia, que contém laminações oblíquas. Esta observação apoia-se nas diferentes orientações das laminações e na presença de alguns (poucos) níveis argilosos de cor branca (cauliníticos), no topo da camada de base, nitidamente truncados por uma superfície que inicia a sedimentação arenosa da camada intermédia.

A granularidade da camada intermédia é um pouco mais grosseira que as duas adjacentes e apresenta um nível de oxidação preferencial. Nesta camada, também ocorrem nódulos de cor escura que correspondem a uma *patine* em volta de grãos e verificou-se que não são impregnações de betume. Estas manchas têm forma irregular, são predominantes abaixo do nível oxidado e formaram-se pós sedimentação.

A natureza dos grãos de areia é essencialmente quartzosa, com presença de feldspatos na camada intermédia e possivelmente de óxidos em toda a sequência, pois observam-se grãos detríticos pretos.

A referência à possível falha no local tem importância devido ao facto de numa parede diferente da amostrada (situa-se em frente à mesma, a uma distância de cerca de 100 m), a sequência

ser diferente da descrita acima: no geral é um sedimento arenoso, fino, homogêneo e de cor clara. Ocorre um nível de linhito com ± 20 cm de espessura, com os limites superior e inferior fortemente oxidados e, pelo menos, um nível de diatomito de espessura fina (± 5 cm). É comum a presença de uma ritmicidade entre camadas finas com estratificação planar horizontal e camadas com estratificação planar oblíqua, formando pequenas sequências de 5 a 10 cm. Na base de todo este pacote, ocorre uma camada de granularidade mais grosseira com uma oxidação também forte (semelhante à verificada no corpo carbonoso), cuja superfície basal é erosiva. Abaixo desta camada voltam a surgir sedimentos mais finos e novamente mais grosseiros.

A natureza dos grãos na parede não amostrada é semelhante à da amostrada, ou seja quartzo em abundância, feldspatos, minerais pesados (óxidos) e ainda caulinite, que poderá dever-se à alteração *in situ* dos feldspatos.

As características verificadas na parede amostrada apontam para um ambiente calmo, com pouco acarreo argiloso, o mesmo acontecendo na parede não amostrada, no entanto a presença de um nível linhitoso apoia um ambiente redutor. Por tudo isto, considera-se que a amostra P3 é de ambiente lagunar.

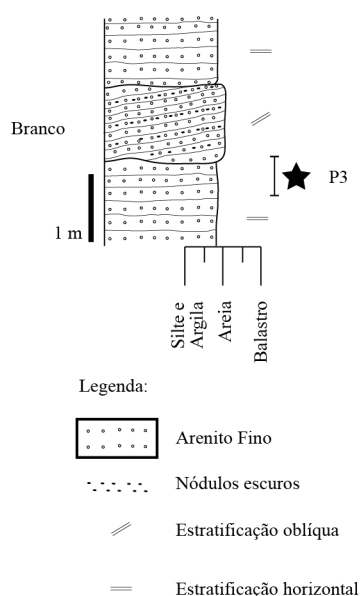


Figura 12: Coluna litoestratigráfica do local amostrado do Pliocénico da Zona B, com localização do nível amostrado (P3).

3.3.2 Cretácico

Formação da Figueira da Foz, Membro da Calvaria (Zona A)

As amostras C1 e C2 correspondem à mesma formação e ao mesmo membro, no entanto foram colhidas em locais distintos. A primeira é da exploração em Andrés e a segunda da exploração em Vale do André.

Andrés

No local onde se colheu C1 tem-se uma sequência sedimentar com atitude próxima da horizontal composta, na base, por um conjunto lenticular de argilas vermelhas, com espessura média de 2 metros, sobre a qual assentam depósitos constituídos por arenitos siliciosos/conglomerados, de matriz caulinitica e com espessuras variáveis controladas pelo relevo (Figura 13).

O local onde a amostra foi colhida, tem um desnível de cerca de 15 m da base do corpo conglomerático que ravina as argilas vermelhas do Complexo de Vale de Lagares (Jurássico Superior, Teixeira e Zbyszewsky 1968) e pertence provavelmente ao topo do Membro de Calvaria. A unidade em si está representada por arenitos argilosos grosseiros, às vezes micáceos, de cor esbranquiçada. A fração argilosa também apresenta tonalidade esbranquiçada sendo também frequentemente micácea.

A camada contém intercalações mais ou menos importantes de conglomerados, com calhaus

rolados (aprox. 5 cm), e às vezes com blocos mais volumosos. A estratificação é planar a entrecruzada de baixo ângulo. A parte superior das sequências areníticas onde foi colhida a amostra é constituída, em geral, por camadas de areia fina a silte, alternantes com outras de arenito ou areia grosseira, ou ainda com níveis lenticulares pouco espessos de conglomerados.

Superiormente, no local da amostragem há uma lacuna de observação, não sendo visível o Membro de Famalicão, caracterizado por siltes com matriz caulinitica e cores que variam do esbranquiçado ao avermelhado, com predomínio dos tons matizados. A topo tem-se sequências monótonas de microconglomerados com matriz arenosa, que constituem a macrossequência do Membro de Salgueira.

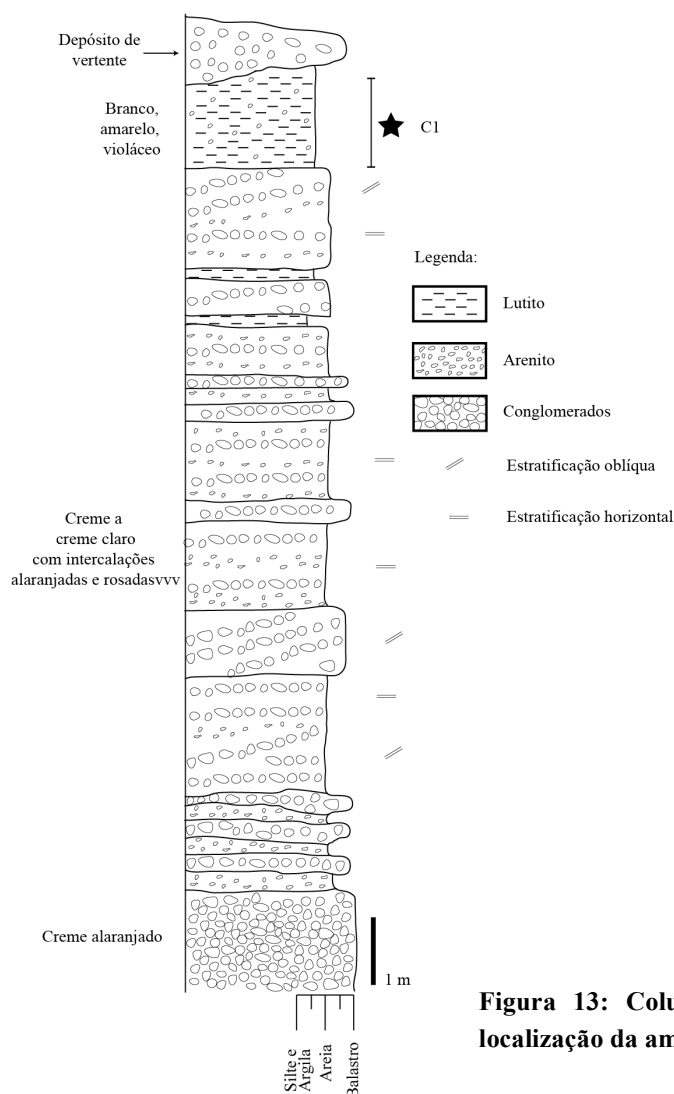


Figura 13: Coluna da sequência sedimentar de Andrés, com localização da amostragem.

Vale do André

O local da amostra C2 (Figura 14) é caracterizado pela presença de fácies muito conglomeráticas na base e mais areníticas no topo. Esta sequência assenta sobre uma camada, de espessura desconhecida, de argilas vermelhas pertencentes ao Jurássico.

Verifica-se a predominância de feixes oblíquos, cujo sentido de inclinação altera de camada para camada. As superfícies que limitam as camadas são erosivas e aproximadamente horizontais, proporcionando uma forma tabular às camadas. Já a espessura das camadas não é constante, havendo uma diminuição geral para N (à escala do afloramento).

Ocorre uma forte variação lateral no que respeita principalmente à granularidade, nomeadamente nas camadas intermédias, assim como também se verifica uma variação na tonalidade do sedimento.

Na parte mais superior da parede observada, verifica-se um nível relativamente espesso de material fino, a partir do qual ocorre predominância de arenito em vez de conglomerado. Esta camada assenta, por superfície erosiva, sobre uma bancada conglomerática, de espessura variável.

A natureza dos grãos é muito diversa, desde grãos quartzosos a litoclastos de rochas máficas e

félsicas, tanto na fração arenosa como na fração conglomerática. Os clastos são sub-rolados a rolados na fração conglomerática.

Todas as características apresentadas apontam para uma sedimentação fluvial proximal, de elevada energia.

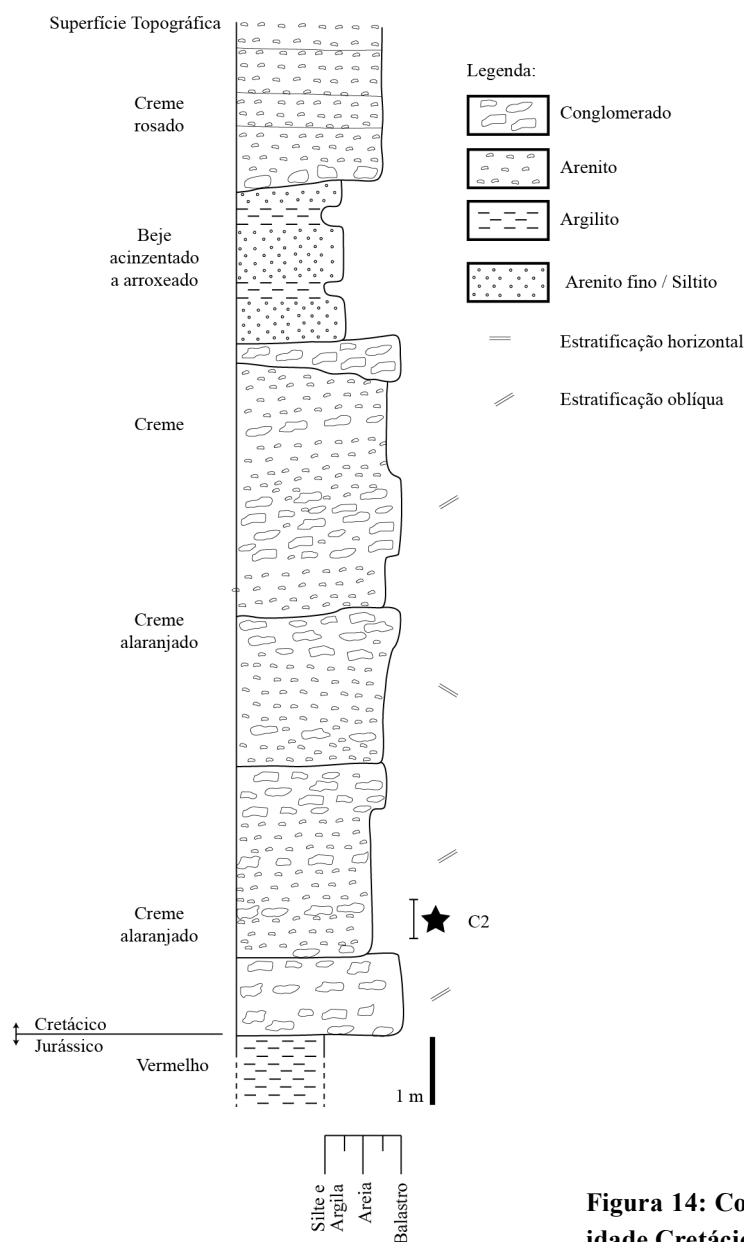


Figura 14: Coluna litoestratigráfica do local da Zona A de idade Cretácica, de onde se colheu a amostra C2.

Formação de Vale de Lobos (Zona C)

A coluna litoestratigráfica da zona C é apresentada em primeiro lugar que a da zona B, por se ter considerado que poderá corresponder a um nível estratigráfico superior à da zona B, após identificação da formação presente nesse local.

A sequência deste local é muito heterogénea (Figura 15), com camadas argilosas espessas, camadas areníticas muito espessas e a topo uma sequência de canais de base erosiva fortemente truncados. No geral as camadas inclinam para sul.

Os níveis argilosos apresentam cores entre os cinzas arroxeados e os cinzas alaranjados, que devem ser consequência da oxidação. A camada argilosa de topo tem uma espessura variável (10 cm a 1 m, aproximadamente) e corresponde a dois corpos argilosos, um dos quais (cor cinza alaranjado) trunca o que lhe fica subjacente.

A camada espessa arenosa apresenta uma certa intercalação com níveis mais finos silto-arenosos e uma laminação planar horizontal na parte mais inferior e na parte mais superior, enquanto que na parte intermédia a laminação é planar oblíqua. Nesta camada verificam-se várias superfícies oxidadas, intervaladas com as bancadas arenosas.

Relativamente à natureza dos grãos, não foi possível obter muita informação, pois não se conseguiu a aproximação devida à parede.

Este tipo de sequências sedimentares indicam deposição em ambiente fluvial intermédio, pelo que é considerado como pertencendo ao topo da formação de Vale de Lobos.

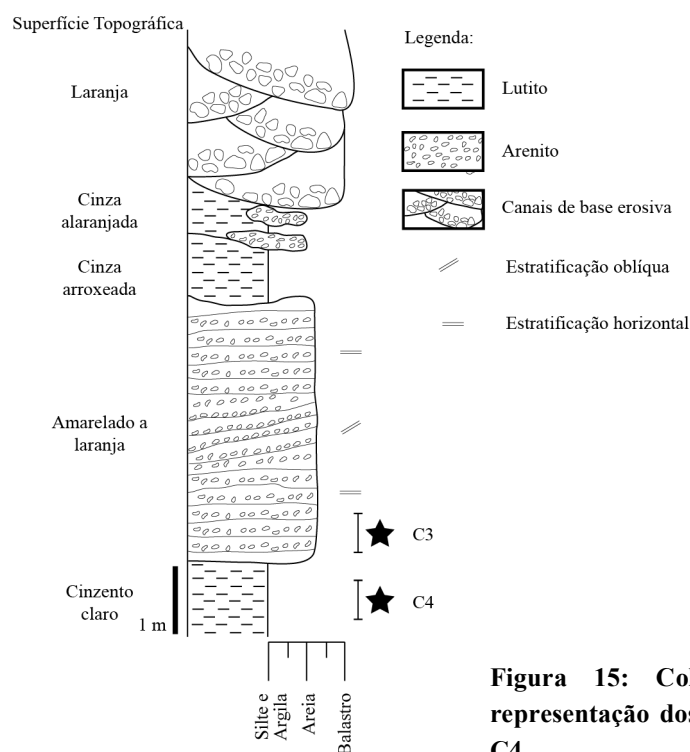


Figura 15: Coluna litoestratigráfica da Zona C e representação dos níveis correspondentes às amostras C3 e C4.

Formação de Vale de Lobos (Zona B)

As amostras C5 e C6 estão enquadradas numa sequência representada por camadas espessas areno-conglomeráticas intercaladas por níveis argilosos de cor vermelha e espessura aproximadamente de 2 m (Figura 16).

As camadas areno-conglomeráticas são caracterizadas pela presença de estratificação curva em canais de base erosiva e espessura de camadas variável.

Aqui, a fração mais grosseira não é tão conglomerática como na coluna representativa da amostra C2 (Membro de Calvaria) e os corpos mimetizam melhor a forma de canais, ou seja, não são tabulares.

Ocorre predominância de grãos quartzosos assim como abundantes feldspatos, nos quais se verifica alguma alteração *in situ*. A matriz é visível e de natureza caulinítica (cor branca).

A presença das camadas argilosas de cor vermelha pode indicar que o limite com o Jurássico ficará a alguns metros de profundidade, uma vez que no estudo realizado na linha de costa, a intercalação destas argilas está muito próxima do limite Cretácico – Jurássico.

De acordo com o observado neste local e na zona C, pode-se deduzir que as amostras C5 e C6 correspondem a fácies fluviais mais proximais que C3 e C4, daí se indicar que C3 e C4 estão estratigraficamente acima de C5 e C6.

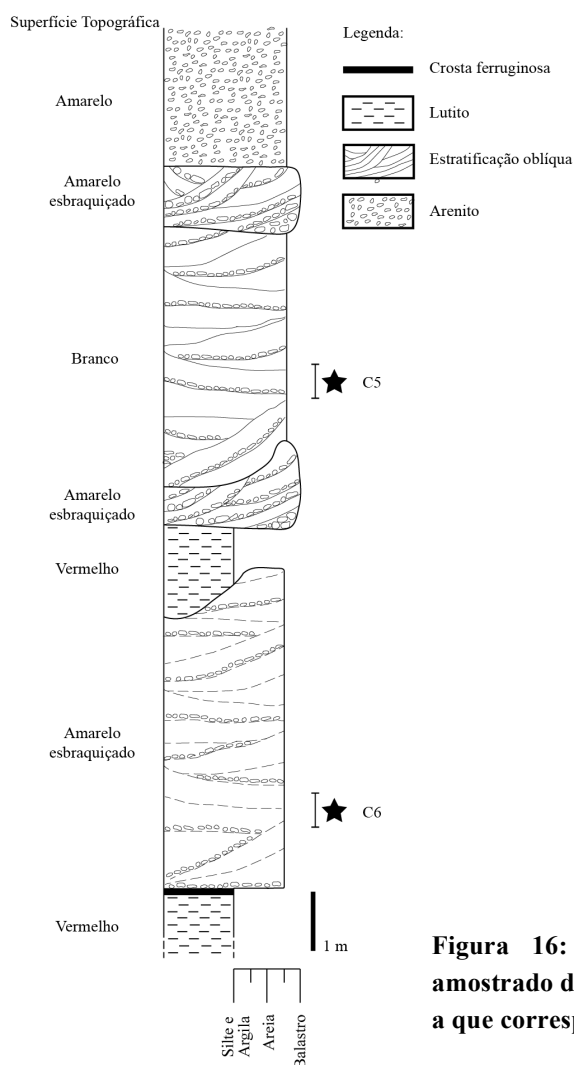


Figura 16: Coluna litoestratigráfica representativa do local amostrado de idade cretácica da Zona B, com localização dos níveis a que correspondem as amostras C5 e C6.

Capítulo 4 - Metodologias de trabalho laboratorial

Os ensaios laboratoriais têm como objectivo a caracterização composicional das amostras, através de análises granulométricas, mineralógicas e químicas. Relativamente à caracterização tecnológica determinou-se a retração linear e resistência mecânica à flexão em seco e cozido, a capacidade de absorção de água nas peças cozidas, a curva de desfloculação, viscosidade aparente e a formação de parede da suspensão argilosa.

As análises granulométricas, mineralógicas e químicas foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (GeoFCUL) e no Laboratório de Adsorção II do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (DQB-UL).

A preparação das amostras para os ensaios tecnológicos foi feita no laboratório da Unidade de Recursos Minerais e Geofísica do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e os ensaios tecnológicos foram feitos no laboratório do Sector de Caracterização Tecnológica de Minerais Industriais e Matérias-Primas Cerâmicas (RMIN I) do LNEG no Porto.

4.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica é importante na caracterização de materiais cerâmicos, pois a dimensão das partículas e a sua distribuição granulométrica influenciam as suas propriedades tecnológicas e consequentemente são fatores determinantes na aplicação do caulino.

Numa amostra, as partículas não têm todas a mesma dimensão e, por isso, é necessário obter informação relativa à distribuição dimensional dessas partículas e, assim, perceber a calibração da amostra e qual, ou quais, as classes dimensionais dominantes.

A forma das partículas pode influenciar a distribuição, na medida em que partículas alongadas podem ser contabilizadas nas frações mais finas por terem secções transversais menores que as secções longitudinais, ou seja, podem passar em crivos com malhas de pequena dimensão. Portanto, quando se refere a dimensão de uma partícula, o valor é sempre relativo a uma dimensão esférica ideal, designada por dimensão esférica equivalente (d.e.e),

A escala de Wentworth permite classificar as amostras de acordo com a d.e.e predominante. Na Tabela 3 encontram-se os intervalos de d.e.e para cada classe dimensional.

Tabela 3: Classificação das partículas tendo em conta a d.e.e. de acordo com a classificação de Wentworth, dando ênfase às partículas de d.e.e <63 µm. Adaptado de McLane (1995).

<i>Diâmetro esférico equivalente</i>	<i>Classificação</i>	
$2 \leq \text{cm} < 25,6$	Fenoclastos	
$0,0063 \leq \text{cm} \leq 2$	Areia	
$31 \leq \mu\text{m} < 63$	Silte	Silte grosseiro
$15,6 \leq \mu\text{m} < 31$		Silte médio
$7,8 < \mu\text{m} \leq 15,6$		Silte fino
$2 < \mu\text{m} \leq 7,8$		Silte muito fino
$\mu\text{m} < 2$	Argila	

A análise recaiu sobre a fração <45 µm (silte e argila) que foi separada da amostra integral por via húmida, utilizando um crivo com malha de 45 µm ASTM E11. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos, do GeoFCUL, recorrendo ao instrumento de medição *MALVERN Instruments*, com as componentes *Mastersizer 2000* (analisador de partículas e programa de computador) e *Hydro 2000MU* (suspensão de partículas no meio dispersante). A intensidade de feixe situou-se entre os 75 – 77%, os limites de obscuração entre 5% e 10%, como meio de dispersão foi utilizada água desionizada e foram definidos 101 crivos com malhas de dimensões entre 2 mm e 0,02 µm (Anexo II.1).

A preparação das amostras consistiu na recolha de 0,16 g a 0,18 g da fração $<45\ \mu\text{m}$, previamente separada por via húmida, seca em estufa à temperatura de aproximadamente $45\ ^\circ\text{C}$ e desagregada em almofariz de cerâmica com pilão de borracha. Após a desagregação e pesagem, adicionou-se água desionizada e cerca de 1 mL de defloculante (hexametáfosfato de sódio), e o conjunto foi colocado numa tina de ultrassons para melhor desagregação das partículas. Depois, a amostra foi introduzida num copo com capacidade para 1L, presente na componente *Hydro 2000MU*, contendo água desionizada como meio de suspensão. Na preparação da leitura no *Mastersizer 2000*, sempre que o limite de obscuração era superior aos referidos, retirou-se parte da amostra contida no recipiente de 1L com ajuda de um esguicho e adicionou-se água destilada (com o outro esguicho) até ficar dentro dos limites; caso não atingisse o limite mínimo, tinha-se que repetir o procedimento. Os procedimentos da preparação das amostras e da granulometria estão nos Anexos II.2 e II.3, respetivamente.

Apesar da análise incidir sobre a fração $<45\ \mu\text{m}$, também foram feitas granulometrias (seguindo os mesmos procedimentos) para a fração $<63\ \mu\text{m}$ com o intuito de estimar a quantidade de material de dimensão <45 e $<2\ \mu\text{m}$.

Aproveitamento da fração granulométrica a ser estudada

Este procedimento é importante, pois foi a partir destes resultados que se estimou a quantidade de material a ser recolhido na segunda fase do trabalho de campo, para cada amostra, de modo a não se recolher amostra em demasia, por motivos logísticos, nem em escassez, pois na caracterização tecnológica é necessário muita quantidade de material.

A determinação da fração a ser estudada incidiu inicialmente sobre a fração $<63\ \mu\text{m}$ (nas análises de reconhecimento) por diferenças de massa entre a amostra integral e a fração grosseira, sendo essa diferença correspondente à fração fina. Os valores foram depois convertidos para percentagem da amostra total. A separação da fração $<63\ \mu\text{m}$ fez-se por via húmida utilizando um crivo de malha $63\ \mu\text{m}$ ASTM E11.

Após a análise do aproveitamento da fração $<63\ \mu\text{m}$, foi estimado o aproveitamento das frações $<45\ \mu\text{m}$ e $<2\ \mu\text{m}$ com base nas respectivas frequências absolutas das distribuições granulométricas, convertendo-as para percentagem de amostra integral. Este procedimento foi realizado aquando dos ensaios preliminares (de reconhecimento) e dos definitivos (9 amostras selecionadas), pois foi necessário repetir o procedimento para adequar os limites de obscuração utilizados na granulometria.

Poderá ser utilizado o termo "rendimento" para se fazer referência ao aproveitamento de cada fração.

4.2 Análise mineralógica

A mineralogia dos caulinos é o principal fator que determina as propriedades cerâmicas. Neste trabalho a mineralogia foi determinada por difração de raios-X (DRX) no Laboratório de Raios-X e FTIR (GeoFCUL).

A DRX consiste em fazer incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra, que são depois detectados. Sendo a amostra cristalina, ocorre reflexão dos raios nos planos reticulares dos minerais, sendo possível determinar a distância interplanar desses planos reticulares, através da aplicação da Lei de Bragg, a qual relaciona o comprimento de onda (λ) dos raios-X incidentes com o ângulo de incidência (θ) e essa distância interplanar (d). Se o ângulo de incidência variar é possível obter leituras de planos diferentes (d relativos a planos diferentes do mesmo mineral), pois só com as distâncias interplanares de várias famílias de planos hkl, do mesmo mineral, é que se torna possível fazer a identificação.

Os resultados aparecem sob a forma de um gráfico (difratograma) no qual surgem vários picos ou reflexões. Esses picos estão posicionados em valores de 2θ bem determinados, os quais, pela Lei de Bragg, correspondem uma determinada d

Esta análise pode ser realizada à amostra orientada ou não orientada. No primeiro caso, realiza-se um esfregaço sobre lâmina de vidro ou deixa-se a amostra a decantar sobre a lâmina. Desta forma as partículas argilosas orientam-se e a leitura é realizada aos planos basais, pelo que no difratograma apenas surgem os picos referentes às reflexões 001. No segundo caso, com amostra não orientada, o ensaio é feito à amostra em pó, colocada num porta-amostras metálico, e assim consegue-se realizar leituras dos vários planos hkl.

Identificação mineral

No caso dos caulinos, o mineral mais abundante é a caulinite e depois o quartzo, no entanto estão sempre presentes outros minerais, quer argilosos, quer não argilosos.

A caulinite, mineral predominante, é pouco reativa e muito refratária, pelo que a presença de outros minerais é favorável para que o processo de fusão seja facilitado. Além disso, a caulinite tem cor branca, que se mantém ou melhora após tratamento térmico (Gomes, 2002), proporcionando o aspecto desejado no produto final.

A presença de minerais não argilosos pode ser benéfica ou prejudicial. Os feldspatos, nas proporções corretas, melhoram as propriedades tecnológicas, nomeadamente a resistência mecânica à flexão, pois são elementos que facilitam a fusão dos materiais (Bloodworth *et al.*, 1993), promovendo a sinterização. A presença de óxidos de ferro (ex.: goethite) produz o mesmo efeito que os feldspatos (Bloodworth *et al.*, 1993), no entanto tem a desvantagem de conferir cor ao material. O quartzo é essencial para a formação de peças cerâmicas, pois ao ser fundido, vitrifica a peça e torna-a mais resistente.

A haloisite é um mineral do grupo da caulinite com hábito tubular e que, na forma hidratada, tem um espaçamento interplanar de 10 Å e na forma desidratada tem 7 Å. Quando presente numa amostra promove o aumento da viscosidade, pois os cristais em tubo têm maior volume que os cristais tabulares de caulinite e têm tendência a enrolarem-se uns nos outros (Bloodworth *et al.*, 1993).

A presença de esmectite, mesmo que em pequenas quantidades, modifica as propriedades reológicas, aumentando a plasticidade, propriedade que também é influenciada pela haloisite e ilite.

Casos como os exemplos acabados de referir distinguem-se procedendo à queima das amostras a 520 °C e à introdução de etilenoglicol na estrutura dos minerais suscetíveis. Com a queima, as ligações de hidrogénio, presentes entre as camadas, são destruídas e, conseqüentemente, ocorrem modificações mineralógicas, o que se reflete nos difratogramas. Por exemplo, as reflexões dos minerais do grupo da caulinite desaparecem, enquanto que as do grupo da ilite e micas mantêm-se.

Com o etilenoglicol provoca-se o aumento da distância interplanar dos minerais expansivos e, conseqüentemente, torna-se possível distinguir diferentes minerais argilosos. Por exemplo, no grupo da caulinite facilmente se confunde caulinite com haloisite desidratada (7 Å), mas com o glicol, a distância interplanar da haloisite aumenta e os picos no difratograma distinguem-se. O mesmo acontece entre ilite e haloisite (10 Å), que apesar do espaçamento ser muito semelhante, a pequena diferença é nítida após impregnação com etilenoglicol.

Para a identificação mineral realizou-se DRX a amostras orientadas por decantação na fração <45 µm e orientadas com esfregaço na fração <2 µm (normal, glicolada e queimada), procurando as distâncias interplanares mais características, presentes na Tabela 4. Foi feita uma análise à fração entre 63 e 45 µm para perceber se na fração >45 µm a mineralogia é semelhante ou distinta da fração <45 µm (fração de interesse para o estudo). No Anexo II.4 encontram-se os procedimentos da preparação das amostras.

Tabela 4: Distâncias interplanares das 3 reflexões mais intensas de cada mineral, adaptado de Mineral Powder Diffraction File – Data Book (1980), e com os valores obtidos nos difratogramas. A ordem de intensidade das reflexões da caulinite é a esperada da caulinite – 1Md, a da ilite/moscovite está de acordo com moscovite – 1M e a dos feldspatos, de acordo com microclina e ortoclase.

<i>Minerais</i>	<i>Distâncias interplanares (Å)</i>		
	<i>1ª reflexão</i>	<i>2ª reflexão</i>	<i>3ª reflexão</i>
Caulinite	7,10 – 7,17	4,41 – 4,47	3,56 – 3,57
Ilite/Moscovite	9,95 – 10,1	3,32 – 3,36	4,47 – 4,99
Quartzo	3,34 – 3,35	4,26	1,82
Feldspato	3,24 – 3,31	4,22	6,62
Goethite	4,18	2,45	2,69

Foi utilizado o difractor Philips PW 1830, do Laboratório de Raios-X e FTIR do GeoFCUL, com o gerador PW 1830, goniómetro PW 1762, controlador PW 3710 *mpd control* intensidade de corrente de 30 mA, potencial de 40 kV e uma ampola de cobre. O registo das leituras foi feito com o programa informático Philips X'Pert.

A amplitude de leitura (ângulos 2θ) foi de 2° a 30° para as amostras $<2\ \mu\text{m}$ (normal, glicolada e queimada) e entre 0° e 70° , para as restantes ($<45\ \mu\text{m}$ e entre 63 e $45\ \mu\text{m}$). Em todas as leituras foi utilizada a ampola de cobre e uma velocidade de varrimento de $1^\circ.\text{min}^{-1}$, exceto nos ensaios feitos à amostra P2 entre 63 e $45\ \mu\text{m}$, cuja velocidade de varrimento foi de $1,25^\circ.\text{min}^{-1}$.

Avaliação qualitativa

A identificação mineral permite distinguir os minerais presentes na amostra. Além disso, conhecer a quantidade de cada mineral na amostra é igualmente importante, pois as proporções entre os minerais contribuem para compreender e prever o comportamento tecnológico. Por exemplo, podemos ter uma amostra com muita caulinite e simultaneamente apresentar propriedades que se devem à presença de minerais argilosos expansivos, apenas porque nessa amostra, além de caulinite, pode existir uma pequena fração dos tais minerais expansivos.

Para se realizar uma quantificação mineral, com a menor incerteza possível, através da DRX, é necessário a aplicação do método de Rietveld que tem em conta os parâmetros da estrutura cristalina e as condições de utilização do difractor e restantes componentes. Com este método e a partir dos parâmetros mencionados é possível gerar, ou modelar, um difratograma idêntico ao obtido por DRX (difratograma experimental) e assim torna-se possível calcular a quantidade de cada mineral presente na amostra (Rietveld, 1969; Ruan & Ward, 2002). Devido à extrema complexidade de cálculos, não foi possível aplicar esta técnica.

O método mais utilizado é o da semiquantificação, que consiste em determinar a percentagem relativa de cada mineral identificado, dividindo a área da reflexão 001 pelo poder refletor de cada mineral, após correção do fundo do difratograma. Schultz (1964) e Thorez (1976) referem a metodologia a utilizar; o primeiro autor realiza uma análise experimental onde consegue controlar a quantidade de cada mineral presente na amostra e assim determinar o poder refletor dos respetivos minerais, mas apenas para aquelas condições de trabalho; o segundo autor, dá a conhecer as melhores técnicas a aplicar para que se possam distinguir corretamente os minerais argilosos (ex.: saturação com etilenoglicol, com iões específicos – K e Mg – e queima a diferentes temperaturas).

Rocha (1993), no seu estudo, aplica as técnicas que Thorez (1976) sugere, designadamente o tipo de saturação (etilenoglicol, -K e -Mg) a realizar em amostras orientadas e as temperaturas de queima ($300\ ^\circ\text{C}$ e $500\ ^\circ\text{C}$). Nesse estudo ele considera determinados poderes refletores para os minerais argilosos, que apenas se podem aplicar às condições de ensaio desse estudo.

Na impossibilidade de realizar uma quantificação aplicando o método de Rietveld, tentou-se a semiquantificação. Apesar de mais simples, a sua aplicação também não foi possível pelos seguintes motivos:

1. em Schultz (1964) a metodologia implica uma manipulação da quantidade presente na amostra de cada mineral, que não foi possível realizar, além de que é referido que em amostras com misturas de minerais argilosos e quartzo, este procedimento não é favorável;
2. das técnicas sugeridas por Thorez (1976) apenas se pôde aplicar a saturação com etilenoglicol e a queima a 520 °C, e como as condições de ensaio não foram idênticas às de Rocha (1993) também não se pôde utilizar os poderes refletivos por este propostos.

Deste modo, optou-se por realizar uma avaliação qualitativa tendo em conta a intensidade visual (e não numérica) das reflexões de cada mineral nos difratogramas, bem como os dados da composição química de elementos maiores obtidos por fluorescência de raios-X (FRX). Os difratogramas utilizados para a quantificação foram os da fração <45 µm (amostra orientada), por ser a fração principal de estudo, e os da fração <2 µm (amostra orientada normal, glicolada e queimada), para distinguir os minerais argilosos. A composição química foi determinada na fração <45 µm.

Para a avaliação qualitativa mineral, com base na composição química, teve-se em conta a estequiometria ideal da caulinite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, quartzo $[SiO_2]$ e ilite/moscovite $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2]$ – fórmula da moscovite] e as razões dos vários óxidos, as quais foram aplicadas aos dados da FRX, da seguinte forma: todo o K analisado foi considerado como pertencente à ilite/moscovite e utilizou-se a devida razão de Al e Si para "quantificar" a ilite/moscovite; de seguida, a percentagem que sobrou de Al foi usada nos cálculos para a caulinite com a razão correspondente de Si; e por último, a quantidade que sobrou de Si só poderia corresponder a quartzo.

A informação obtida pelo referido acima, em conjunto com os dados de DRX permitiu determinar uma escala onde se consideraram as predominâncias dos vários minerais. Esta escala tem em conta as seguintes categorias: "predominante", devido à intensidade com que foi detetado na DRX, comparativamente com os restantes minerais presentes na amostra, e aos dados obtidos da FRX; "abundante", o que significa que não está em quantidades suficientes para ser o principal mineral constituinte, no entanto tem elevada intensidade no difratograma e é relevante pelos dados de FRX; "presente", pois encontra-se em pequena quantidade, mas é identificável por DRX; e por último, "vestigial", que corresponde a minerais cuja identificação não é clara, pois o padrão do difratograma sugere que eles existam, mas com incerteza.

Grau de cristalinidade da caulinite

O grau de cristalinidade de um mineral é o nível de perfeição da sua rede cristalina, quanto mais perfeita ela for, maior o grau de cristalinidade, e vice-versa. Esse nível de perfeição corresponde ao grau de ordenamento dos átomos constituintes do mineral, portanto é a ordem ou desordem do arranjo cristalino. A ordem-desordem (principalmente desordem) é comum nos filossilicatos (grupo de minerais ao qual pertencem os minerais argilosos e consequentemente os minerais argilosos do grupo da caulinite) e pode ter diferentes causas (Guggenheim *et al.*, 2002): sequência de empilhamento das folhas estruturais, substituições isomórficas (ex.: substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em coordenação tetraédrica), o arranjo dos átomos nos espaços intercamadas, empilhamento de diferente tipos de camadas formando interestratificados, impurezas intersticiais, deslocamentos térmicos e posicionais.

O termo "grau de cristalinidade" é aqui escolhido em detrimento de termos como "cristalinidade", "índice de cristalinidade" ou "ordem-desordem", pois, segundo Guggenheim *et al.* (2002), falar de "cristalinidade" em filossilicatos, aos quais pertencem os minerais argilosos, é

ambíguo e portanto não deve ser usado; utilizar a expressão "índice de cristalinidade" também não deve acontecer, pois esse "índice" depende do método de cálculo e portanto deve-se preferir o uso do autor que estudou e primeiro aplicou o índice (ex.: Índice de Hinckley referente ao grau de cristalinidade da caulinite); por último, o termo "ordem-desordem" prende-se com o arranjo cristalográfico dos minerais, mas também se pode aplicar a material amorfo por ter elevada desordem. Por todas estas razões preferiu-se o uso do termo "grau de cristalinidade", que se considera menos ambíguo.

A dimensão das partículas é um dos fatores que influencia o grau de cristalinidade de um mineral argiloso, na medida em que partículas mais grosseiras têm, tendencialmente, melhor morfologia, proporcionando maior grau de cristalinidade que as partículas mais finas, devido principalmente ao facto de serem mais antigos e consequentemente estarem melhor cristalizados (Bloodworth *et al.*, 1993). O grau de cristalinidade por si só pode indicar a presença de outros minerais uma vez que a sua determinação tem por base o difratograma, onde as reflexões do mineral em questão podem sofrer interferência de reflexões de outros minerais. Por exemplo, na caulinite, quando o valor do grau de cristalinidade é baixo pode ser indicativo da presença de haloisite, pois sendo tendo este mineral uma estrutura diferente da da caulinite, as suas reflexões podem perturbar as reflexões da caulinite (Bloodworth *et al.*, 1993).

Nos caulinos, o grau de cristalinidade da caulinite tem uma influencia importante nas propriedades tecnológicas destes materiais, nomeadamente na viscosidade, resistência mecânica à flexão, retração linear, refratariedade e sinterização (Lisboa, 2009). A relação entre o grau de cristalinidade e as diferentes propriedades tecnológicas é a seguinte: com a viscosidade, prende-se com a presença de haloisite, que fazendo diminui o grau de cristalinidade, aumenta a viscosidade (Bloodworth *et al.*, 1993); com a resistência mecânica à flexão (RMF), o grau de cristalinidade relaciona-se de forma inversa, portanto, quanto menor o grau de cristalinidade maior a RMF; na retração linear, o grau de cristalinidade pode relacionar-se de forma semelhante à viscosidade, devido à influência da haloisite (mineral expansivo), que pode aumentar a viscosidade e simultaneamente contribuir para um grau de cristalinidade baixo; por último, o grau de cristalinidade relaciona-se com a refratariedade e sinterização devido à maior facilidade em fundir partículas mal cristalizadas que partículas bem cristalizadas.

Relativamente aos minerais do grupo da caulinite, existem diversos índices para determinar o seu grau de cristalinidade, sendo eles o Índice de Hinckley (Hinckley, 1962), o "Expert System" de Plançon & Zacharie (Plançon & Zacharie, 1990), o Índice de Stoch, o Índice de Range & Weiss, o Índice de Lietard, o Índice de Hughes & Bron e o Índice de Amigó *et al.* (Aparicio & Galán, 1999). Todos estes índices determinam o grau de cristalinidade da caulinite com base na forma de determinados picos, no entanto, todos eles possuem pontos negativos, pois o modo de cálculo não tem em conta a interferência de reflexões de outros minerais.

O Índice de Hinckley (IH) é o mais conhecido e o mais aplicado a estudos deste género: Aparicio & Galán (1999), referem que o seu cálculo é perturbado principalmente pela presença de quartzo, clorite e haloisite, e também por feldspato, ilite e esmectite. Este índice consiste na razão entre a soma das alturas das reflexões $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$, medidas em relação ao fundo local aparente definível na região onde esses picos ocorrem, e a altura da reflexão $1\bar{1}0$ (Figura 17, esqueda), medida em relação ao fundo geral do difratograma. Aqui, não é utilizado nenhum índice de ponderação que permita dar maior importância a determinada reflexão, aspecto este importante, pois a forma das reflexões, muitas vezes indicada pela respectiva largura a meia altura, influencia o valor do índice.

Devido à interferência de reflexões de outros minerais têm-se vindo a desenvolver métodos que permitem retirar, o melhor possível, essas interferências. Aparicio *et al.* (2000, 2006) propõem um novo índice (designado por AGFI) para a determinação do grau de cristalinidade da caulinite, cuja diferença para o IH se baseia no modo como se obtém os dados para o cálculo, uma vez que propõe

um ajuste matemático (*profile fitting*) ao difratograma, conseguindo a decomposição das reflexões e, por conseguinte, a redução de interferências, possibilitando a utilização de parâmetros matemáticos, em vez de medidas gráficas, e a aplicação de coeficientes de ponderação. Chmielová e Weiss (2002) utilizam o ajuste proposto por Aparicio *et al* (2000), usando a função de Pearson assimétrica para modelar a forma dos picos, e sugerem uma nova fórmula de cálculo dos coeficientes de ponderação, tornando-os adaptáveis à forma das reflexões (têm em conta a largura a meia altura).

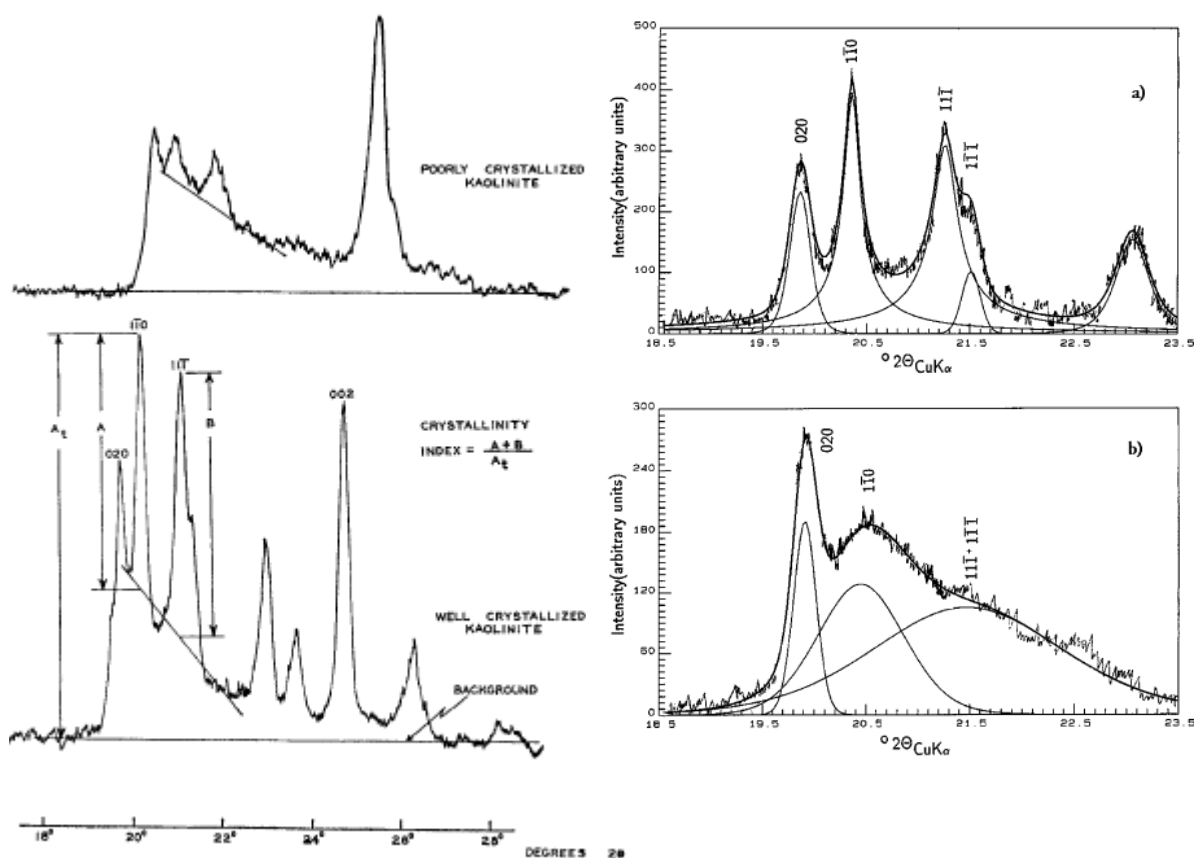


Figura 17: (Esquerda) – Imagem retirada de Hinckley (1962) exemplificando o aspeto de um difratograma com caulinite de baixo e elevado grau cristalino, respectivamente topo e base da imagem, e quais os parâmetros que entram no cálculo do Índice de Hinckley.

(Direita) – Exemplos de difratogramas de caulinite de elevado grau de cristalinidade (topo) e baixo grau de cristalinidade (base), com as reflexões tidas em conta na determinação do grau de cristalinidade e o respectivo ajuste matemático (Chmielová e Weiss, 2002).

Com o método de Chmielová e Weiss (2002), a determinação do grau de cristalinidade da caulinite utiliza os parâmetros do Índice de Hinckley com ajuste matemático e a incorporação de coeficientes de ponderação, tendo em conta a largura a meia altura (LMA), e o uso de uma nova fórmula de cálculo (equação 1): o índice de relação da ponderação de intensidade (*WIRI - weighting intensity ratio index*) onde w_1 , w_2 , w_3 e w_4 são os coeficientes de ponderação para as reflexões $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$, $1\bar{1}\bar{1}$ e 020 , respectivamente, e $I(1\bar{1}0)$, $I(11\bar{1})$, $I(1\bar{1}\bar{1})$ e $I(020)$ são as intensidade dessas reflexões. Os coeficientes de ponderação são os inversos da LMA (Chmielová & Weiss, 2002).

$$WIRI = 1 - e^{-\frac{w_1 \times I(1\bar{1}0) + w_2 \times I(11\bar{1}) + w_3 \times I(1\bar{1}\bar{1})}{w_4 \times I(020)}} \quad (\text{equação 1})$$

Na Figura 17 (direita) encontra-se a representação de difratogramas de amostras de caulinite de elevado e baixo grau de cristalinidade. Quando se está em presença de uma amostra com baixo grau de cristalinidade as reflexões $11\bar{1}$ e $1\bar{1}\bar{1}$ não podem ser individualizadas, pelo que, neste caso são

consideradas como uma só (Chmielová & Weiss, 2002), o que faz com que existam apenas três reflexões a serem consideradas. Este foi o caso verificado em todas as amostras deste trabalho.

Com esta forma de cálculo, Chmielová e Weiss (2002) sugerem diferentes intervalos para o grau de cristalinidade (no trabalho deles é considerado o grau de ordem estrutural) sendo 0 o grau de cristalinidade mais baixo e 1 o mais elevado. Na Tabela 5 estão os intervalos do método do Índice WIRI (Chmielová e Weiss, 2002), do Índice AGFI (Aparício *et al.*, 2000) e do Índice de Hinckley (retirado de Aparício *et al.*, 2002).

Tabela 5: Valores dos intervalos do grau de cristalinidade segundo os três autores acima referidos. WIRI é o índice com coeficientes de ponderação de Chmielová e Weiss (2002); AGFI é o Índice de Hinckley com o método de calculo de Aparicio *et al* (2000); e HI é o Índice de Hinckley como originalmente proposto por Hinckley (1962). Os intervalos de AGFI e HI foram retirados do trabalho de Aparicio *et al.* (2000).

<i>Grau de cristalinidade</i>	<i>WIRI</i>	<i>AGFI</i>	<i>HI</i>
Elevada	$0,70 < \text{WIRI} \leq 1,00$	$>1,0$	$0,9 - 1,5$
Média	$0,40 < \text{WIRI} \leq 0,70$	$0,6 - 1,0$	$0,5 - 0,9$
Baixa	$0,00 < \text{WIRI} \leq 0,40$	$<0,6$	$<0,5$

Considerando o que foi dito, optou-se por seguir o método proposto por Chmielová e Weiss (2002) para o cálculo do Índice de Hinckley e consequentemente a determinação do grau de cristalinidade. Para tal foram realizados difratogramas em pós não orientados, no intervalo 2θ entre $18,5^\circ$ e 30° , tendo-se usado a fração $<2 \mu\text{m}$, para que a interferência de reflexões de outros minerais fosse a menor possível. A velocidade de varrimento foi $0,18^\circ.\text{min}^{-1}$, utilizando o mesmo difractómetro, componentes, ampola, programa de computador, intensidade e potencial de corrente que nos restantes difratogramas.

Após a aquisição dos difratogramas, procedeu-se ao ajuste matemático com a função Lorentziana (Figura 18 e equação 2) utilizando o programa de computador *qtiplot* – versão gratuita para Linux e Windows (PROINDEP SERV. S.R.L, 2008?).

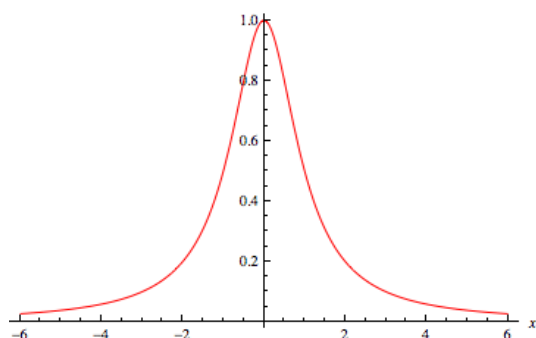


Figura 18: Gráfico da função Lorentziana padrão. Retirado de mathworld.wolfram.com.

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x-x_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma\right)^2} \quad (\text{equação 2})$$

onde, Γ corresponde à largura da curva no ponto x , e x_0 é o centro da curva. A opção por esta função em vez da função de Pearson prendeu-se com questões práticas de aplicação, pois a função de Pearson requer o uso de parâmetros estatísticos, tornando o seu uso mais complexo.

4.3 Análise química

A determinação da composição química, do pH e da superfície específica (SE) fazem parte do cortejo de ensaios e análises que permitem uma boa caracterização dos caulinos.

Os ensaios para caracterização química foram feitos em 3 laboratórios: a composição química foi determinada no Laboratório de Raios-X e F-TIR (GeoFCUL), o pH no Laboratório de Geologia Costeira (GeoFCUL) e a superfície específica no Laboratório de Adsorção II (DQB-UL).

Composição química

A análise química realizada incluiu a determinação da concentração dos elementos maiores (% ponderal dos óxidos respetivos) e dos elementos menores (ppm dos elementos). Com esses dados avalia-se a razão entre alumínio e silício e a presença de elementos penalizantes e/ou de elementos que facilitem o processo de sinterização. Além disso, os dados analíticos podem ser usados para comparações com outros tipos de caulinos comerciais (que muitas vezes servem de referência neste tipo de estudos), bem como para retirar informação relativa à fonte dos caulinos.

A razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ permite acrescentar informação relativamente à predominância de minerais argilosos ou de minerais não argilosos, no sentido em que o SiO_2 é representativo de minerais não argilosos e o Al_2O_3 dos minerais argilosos. Portanto, considerando a mineralogia típica dos caulinos, quanto maior a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ maior será a proporção de minerais argilosos.

Os principais elementos penalizantes são o ferro e o titânio, que quando em elevada quantidade, geralmente acima de 1%, conferem ao corpo cerâmico tonalidades acastanhadas e rosada respetivamente, quando a brancura é uma das características mais importantes do caulino.

Os elementos alcalinos (ex.: K e Na) facilitam o processo de sinterização, na medida em que permitem o início da fusão dos minerais de sílica (ex.: quartzo) a temperaturas menores e consequentemente possibilitam a sinterização (aglomeração e compactação das partículas sem fusão do corpo cerâmico - provete).

Quanto aos elementos menores, quando possíveis de analisar, servem essencialmente para realizar estudos de proveniência, ou seja, qual a fonte dos caulinos, e outros estudos sedimentares, como a quantidade de transporte sofrida pelos sedimentos que contêm a matéria-prima.

A composição química foi obtida com o método de fluorescência de raios-X (FRX) que consiste na excitação atômica, com um feixe raios-X de elevada energia, de uma amostra devidamente preparada. Essa excitação provoca a saída de electrões da orbital mais interna do átomo, o que torna o átomo instável, e em consequência, os electrões que estão nas outras orbitais tendem a mover-se no sentido de compensar a saída dos electrões da orbital interna. Este movimento causa uma radiação de menor energia que a radiação de excitação, mas em comprimento de onda próprios de cada átomo, permitindo assim a quantificação percentual de cada elemento químico presente na amostra.

Este método tem algumas limitações, pois para que um determinado elemento seja detectado tem de estar presente na amostra em quantidade mínima, que depende das especificações do aparelho de medição, assim este método apenas analisa elementos químicos com número atômico igual ou superior a 9. Isto significa que da massa inicial, alguma será perdida e essa diferença corresponde ao que aqui se designa por perda ao rubro (PR).

Esta análise requereu o uso de um espectrómetro de raios-X da Philips (PW 1480 x-ray spectrometer), ampola de Rh e as restantes condições de ensaio explicitadas na Tabela 6 e

Tabela 7. Os limites de detecção dos elementos analisados estão no Anexo II.5. É importante referir que este aparelho carece de um maior conjunto de padrões, pelo é espectável alguma variabilidade quanto aos limites de detecção, no entanto suficientemente controlados, e portanto, não invalida os dados obtidos.

Tabela 6: Condições de excitação.

<i>Conjunto de elementos</i>	<i>Potencial</i>	<i>Intensidade</i>
Al, Si, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P, Cl, Cs, La, Nd	60 kV	50 mA
Na	60 kV	45 mA
Ti, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Ga, Gd, Nb, Ni, Pb, Pr, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr, Ta, Rb, Sn, V	100 kV	30 mA

Tabela 7: Condições de leitura.

<i>Elementos</i>	<i>Cristal analisador</i>	<i>Colimador</i>	<i>Detetor</i>
Al, Si,	PE	Grossoiro	FL
Fe, Ba, Co, Cu, Nb, Ni, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr, Rb, Sn			SC
Mn, Ca, K, Ti, Ce, Cr, Cs, La, Nd, Pr, V	Lif200	Fino	FL
As, Dy, Ga, Gd, Pb, Ta			FS
Mg, Na	PX1	Grossoiro	FL
P, Cl	Ge	Grossoiro	FL

A preparação das amostras (Anexo II.6) envolveu a moagem com almofariz e pilão de ágata de aproximadamente 10g da fração <45 µm, adição de elvacite e prensagem até 200 kN durante 10 a 15 minutos, utilizando uma prensa da marca *Herzog* para formar as pastilhas a serem levadas ao espectrómetro.

Superfície Específica

A superfície específica (SE) expressa-se em m^2g^{-1} e corresponde à área interna e/ou externa da superfície de um cristal, na qual pode ocorrer adsorção de determinadas moléculas, por exemplo de H_2O ou N_2 (Gomes, 2002). Existem métodos e técnicas que permitem determinar apenas a área externa, diferenciar a área externa e a interna, ou apenas determinar o somatório das duas (SE total).

A determinação da superfície específica é um método comum em minerais argilosos, pois permite complementar a informação sobre a capacidade de adsorção dos mesmos. No entanto, a diferenciação entre os dois tipos de superfície específica é mais comum em minerais argilosos expansivos (ex.: sepiolite e esmectite) que nos não expansivos por serem os que têm maior superfície interna quando expandidos. Os minerais que não têm a propriedade expansiva (ex.: caulinite) não têm superfície específica interna significativa (Gomes, 2002).

A SE é uma propriedade que depende não só do tipo de mineral, mas também da forma, dimensão, densidade, grau de cristalinidade e da distribuição dimensional. Isto não significa que a SE forneça informação concreta sobre os parâmetros citados, dá sim, informação relativa entre amostras e corrobora, ou não, informação obtida por outras metodologias, por exemplo granulometria e grau de cristalinidade (Velho, 2005; Ferraz, 2004; Gomes, 2002). Assim, com a SE pode-se inferir os tipos de minerais argilosos presentes, o grau de cristalinidade do mineral argiloso predominante e a possibilidade de ocorrência de partículas muito finas.

As características com as quais tipicamente se relaciona a superfície específica são o grau de cristalinidade, a dimensão das partículas e o tipo de mineral argiloso presente, da seguinte forma: com o grau de cristalinidade relaciona-se de forma inversa, na medida em que quanto maior o grau de cristalinidade (menor quantidade de defeitos estruturais) menor o valor de SE, pois a superfície do mineral, tendo menos imperfeições, tem menor área onde possa ocorrer adsorção (Ferraz, 2004); com a dimensão das partículas a SE é tanto maior quanto menor a dimensão das partículas, que simultaneamente se correlaciona com o grau de cristalinidade da caulinite; a mineralogia argilosa presente pode ser inferida pela SE, pois os grupos de minerais argilosos têm características distintivas que se refletem na capacidade de adsorção, existindo valores referência de SE para os minerais argilosos mais comuns (Tabela 8).

A determinação da SE pode ser realizada através do método BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) que requer a posse da instrumentação necessária, ou por adição de um corante orgânico, básico ou catiónico, designado por azul de metileno, método este muito mais económico (Gomes, 2002).

O método BET é o método mais preciso para a determinação da superfície específica e por isso foi o escolhido, utilizando o aparelho *Nova Instruments* e o programa de computador *Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction* para aquisição, e processamento dos dados, após

desgaseificação em vácuo durante aproximadamente 18 horas, a 100 °C, e com isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77 °K (-196,15 °C).

Tabela 8: Valores mais comuns de superfície específica total dos minerais argilosos, retirado de Gomes (2002).

<i>Minerais argilosos</i>	<i>Superfície Específica (m²g⁻¹)</i>
Caulinite de alta cristalinidade	≤ 15
Caulinite de baixa cristalinidade	≤ 50
Haloisite – 10Å	≤ 60
Clorite	40-80
Illite	50-100
Vermiculite	50-100
Paligorskite	149-190
Montmorilonite (Esmectite)	150-800
Sepiolite	230-380

A fração analisada foi a fração alvo do estudo (<45 µm) e foi necessário proceder à confirmação de que as condições de ensaio acima referidas não danificavam amostras com haloisite, uma vez que este mineral sofre modificações estruturais irreversíveis a temperaturas menores que os restantes minerais do grupo da caulinite. Para tal, fez-se um ensaio experimental com a fração <45 µm da amostra P3 por ser uma das que tem claramente haloisite nas condições acima referidas. Após o ensaio, a amostra foi humedecida e quando seca, analisada por DRX, e fez-se a comparação dos difratogramas antes e depois do ensaio (Anexo II.7), verificando que não ocorreu qualquer alteração estrutural dos minerais, nomeadamente o espaçamento intercama da haloisite, que com o aquecimento a 100 °C poderia ter sofrido uma diminuição. Portanto, verificou-se que as condições de ensaio não danificavam de forma irreversível a estrutura do mineral considerado mais frágil.

Os procedimentos para a preparação das amostras estão descritos no Anexo II.8.

pH

O pH é o potencial de hidrogénio de uma amostra, ou seja, é a medida da acidez, alcalinidade ou neutralidade. Este parâmetro é influenciado por cargas eléctricas que podem ser adsorvidas na superfície dos minerais, principalmente dos minerais argilosos (Ferraz, 2004).

R. Heimann (2010) refere os seguintes intervalos para os valores de pH de materiais cerâmicos: <2 é muito baixo, <5 é baixo, entre 5 e 8 considera-se intermédio, entre 8 e 12 é elevado e >12 muito elevado. Os caulinos têm um carácter ácido, sendo normal valores de pH entre 5 e 7 numa suspensão aquosa (Ferraz, 2004).

A importância da determinação do pH prende-se com as propriedades reológicas da matéria-prima, mais concretamente, a viscosidade e a formação de parede, na medida em que o valor de pH conjuga-se com o tipo de catiões presentes nas superfícies das partículas para promover a floculação (agregação das partículas argilosas) ou a desfloculação (desagregação das partículas argilosas). A floculação é favorecida quando os catiões presentes são bi e/ou trivalentes e o valor de pH é baixo ou, se os catiões forem monovalentes, a floculação é favorecida em valores de pH elevados (Gori, 1994; Sridharan *et al.*, 1988).

A relação descrita é de extrema importância, pois determina a quantidade de desfloculante necessário para que as condições reológicas no processo industrial sejam ótimas. No entanto, para se obter uma análise cuidadosa, além de se obter valores de pH, seria também necessário obter dados relativos à capacidade de troca iónica (catiónica ou aniónica) e o tipo de catiões ou aniões presentes. Tal não foi possível, pelo que apenas se pode inferir informação dos dados de pH. Portanto, valores de pH mais elevados podem corresponder a viscosidade menores e pH baixo, a maiores viscosidades.

O pH foi determinado para a fração < 45 µm procedendo de acordo com a norma do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) E 203-1967, utilizando para o efeito uma sonda InoLab WTW series pH 730, com eléctrodo WTW pH-electrode Sentix 41 e padrões com pH de 4, 7 e 10 para calibração. A preparação das amostras (Anexo II.9) implicou a adição de 75 mL de água à temperatura ambiente, desionizada e destilada, a 30 g de amostra desagregada e deixada repousar durante pelo menos 12h. O registo de leituras procedeu-se de uma forma sequencial, obtendo-se para cada amostra 3 leituras que não variassem mais que 0,05.

4.4 Ensaios cerâmicos de caracterização tecnológica

Os ensaios cerâmicos foram realizados no laboratório do Sector de Caracterização Tecnológica de Minerais Industriais e Matérias-Primas Cerâmicas (RMIN I) do LNEG no Porto. Para a totalidade destes ensaios foi necessário, por amostra, um total de aproximadamente 4 kg da fração a analisar (<45 µm). O procedimento da separação por via húmida teve lugar no laboratório da Unidade de Recursos Minerais e Geofísica do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

Estes ensaios servem para analisar o comportamento reológico, em cru e após cozedura da matéria-prima, de forma a avaliar a sua adequação às varias fases do processo industrial (comportamento reológico em cru) e ao produto final (após cozedura).

O comportamento reológico é avaliado através da viscosidade aparente, da curva de desfloculação e da formação de parede; o comportamento em seco é analisado pela retração linear e resistência mecânica à flexão (RMF) antes das cozeduras nas diferentes temperaturas; e o comportamento em cozido verifica-se também pela retração linear, absorção de água e RMF nas temperaturas de 950 °C, 1100 °C e 1200 °C.

Para a realização dos ensaios de retração linear, resistência mecânica à flexão (RMF) e absorção de água foi necessário formar no mínimo 20 provetes, com cerca de 15 cm de comprimento (nunca <10 cm) e secção trapezoidal (procedimento no Anexo II.10). Para a viscosidade aparente, a curva de desfloculação e a formação de parede (ensaios para avaliar o comportamento reológico) fez-se uma suspensão de finos para as respectivas análises (procedimento no Anexo II.11).

Os ensaios de viscosidade aparente (curva de desfloculação) e formação de parede são ensaios que pretendem avaliar as propriedades reológicas dos caulinos (e argilas no geral).

Cor dos provetes

A cor dos provetes é um dos aspectos mais importantes para a aplicação tecnológica, pois uma das principais características pretendidas para os produtos baseados em caulino é a brancura. Esta propriedade é afetada essencialmente pela composição química, uma vez que a presença de Fe₂O₃ e TiO₂ conferem tonalidades castanhas, vermelhas ou rosadas.

Na impossibilidade de utilizar um colorímetro e na inadequação da escala de cores de Munsell para solos (Munsell, 1998), por não contemplar as cores mais claras, optou-se por realizar uma comparação visual da cor dos provetes que foram submetidos a cozedura, não tendo sido avaliada em seco. Este, é um método subjetivo, no entanto é o único que permite fazer alguma distinção entre todas as amostras.

Curva de desfloculação, viscosidade aparente e formação de parede

Os ensaios sobre a viscosidade aparente, a curva de desfloculação e a formação de parede servem o propósito de caracterizar o comportamento reológico das argilas, sobretudo com o objetivo de otimizar o transporte das mesmas para os moldes no processo industrial.

A viscosidade aparente é a medida da fluidez de uma suspensão argilosa e é geralmente determinada através da curva de desfloculação, na qual se adiciona, paulatinamente, desfloculante à suspensão, até que esta atinja a viscosidade mínima. Nesse momento, determinou-se o ponto de desfloculação daquela suspensão, que corresponde à viscosidade aparente, ou seja, a suspensão

argilosa, com a quantidade de desfloculante adicionado até àquele ponto, adquire a menor viscosidade, que permite um melhor transporte.

A formação de parede é medida em mm e corresponde à espessura formada quando a suspensão chega aos moldes, num intervalo de tempo, ou seja, é a relação entre a espessura formada nos moldes (por absorção da água nos moldes) e o tempo que leva a essa formação, com as condições reológicas do ponto de desfloculação.

Estas propriedades (viscosidade aparente, curva de desfloculação e formação de parede), tal como as outras, são condicionadas pela mineralogia, distribuição granulométrica e superfície específica e ainda sofre influência do valor de pH da suspensão.

A presença de alguns tipos de minerais argilosos, como haloisite e esmectite podem aumentar a viscosidade da suspensão devido à sua forma e capacidade de absorção de água (Siddiqui, Ahmed, & Saleemi, 2005). A forma tubular da haloisite faz com que os cristais se "entrelacem" e diminuam a fluidez da suspensão.

A viscosidade aparente e a curva de desfloculação foram realizadas com o viscosímetro Brookfield HBDV-II⁺, tendo a pasta sido preparada segundo os procedimentos do Anexo II.11, já referido no início deste subcapítulo, e o ensaio em si fez-se de acordo com os procedimentos internos do laboratório (Anexo II.12). A formação de parede foi realizada imediatamente após o ensaio da viscosidade, através de medições da espessura da parede, aos 5 e 7 minutos, também segundo o procedimento interno do laboratório (Anexo II.13).

Retração linear

A retração linear é a contração que um corpo cerâmico sofre ao perder água por secagem ou por modificações dos minerais envolvidos após cozedura, segundo o eixo do comprimento. Ou seja, é uma relação entre o comprimento inicial e final do corpo, após secagem e/ou após cozedura.

Com este ensaio pretende-se analisar a variação da dimensão do corpo cerâmico quer depois de seco, quer como produto final (cozido), para que se possa otimizar a dimensão dos moldes de modo a obter um produto final nas dimensões pretendidas (Lisboa, 2009).

Esta característica é influenciada sobretudo pela mineralogia, distribuição granulométrica, tamanho e forma das partículas, grau de cristalinidade dos minerais argilosos, velocidade de secagem e compactação dos provetes (porosidade e defeitos) (Lisboa, 2009; Ferraz, 2004).

A presença de minerais argilosos contribui para uma retração linear em seco elevada, devido à diminuição de volume ocorrida pela libertação de água. Esta relação é tanto maior quanto maior for a quantidade de minerais argilosos, pelo que, se os minerais não argilosos forem predominantes, a retração em seco será baixa.

A predominância de minerais argilosos relaciona-se com a distribuição granulométrica, uma vez que, geralmente, quanto menor for a dimensão das partículas, maior é o valor da retração. Esta relação verifica-se também para os minerais não argilosos. No entanto, a relação entre composição mineralógica e distribuição granulométrica não é taxativa para avaliar a retração linear, devido à influência de outros fatores, como se detalhará abaixo.

Relativamente à correlação entre o grau de cristalinidade e a retração linear em verde-seco, em Ferraz (2004) é referido que "argilas com minerais argilosos com baixa ordem estrutural apresentam valores de retração mais elevados após a secagem", pelo que sendo a caulinite o mineral argiloso predominante nos caulinos, o grau de cristalinidade da mesma pode influenciar este parâmetro.

O modo de compactação dos provetes e o seu estado após a compactação influencia a retração linear, pois a ocorrência de poros pode aumentar o valor de retração, na medida em que quanto mais pequenos são os poros, maior é a retração (Dondi, 1998).

Na retração linear em cozido, além dos fatores referidos, têm especial importância os processos de transformação mineral ocorridos durante o processo de cozedura (Anexo II.14) que alteram as

fases cristalinas presentes e colmatam os espaços vazios (Lisboa, 2009). A redução dos espaços vazios e o aumento da retração em cozido é tanto maior quanto o tempo de cozedura à temperatura máxima do ciclo selecionado.

A retração linear foi medida em seco (após secagem) e após cada cozedura (retração total), utilizando 5 provetes para cada fase, em cada amostra. Para tal fez-se uma marca, com uma bitola, de 10 cm nos provetes logo após conformação e após secagem e cozedura a marca foi medida com uma régua graduada em milímetros (erro = 0,5 mm). Em verde-seco, a medição realizada foi direta (equação 3), enquanto que a retração em cozido corresponde ao somatório da retração verde-seco e da retração seco-cozido (equação 4), ao qual corresponde retração total (equação 5).

$$retração_{verde-seco} = \frac{comprimento_{verde} - comprimento_{seco}}{comprimento_{seco}} \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

$$retração_{seco-cozido} = \frac{comprimento_{seco} - comprimento_{cozido}}{comprimento_{cozido}} \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

$$retração_{total} = retração_{verde-seco} + retração_{seco-cozido} \quad (\text{equação 5})$$

As medições em seco foram realizadas após secagem, já as medições da retração em cozido, às quais corresponde a retração total, foram feitas apenas depois dos ciclos de cozedura relativos a cada temperatura de análise.

Resistência mecânica à flexão

A resistência mecânica à flexão (RMF) é a carga por unidade de área que o corpo cerâmico (proвете) aguenta antes de quebrar e o seu resultado é expresso em kg.cm^{-2} .

Esta propriedade é avaliada após secagem e após cozeduras dos provetes às diferentes temperaturas. A seco, a RMF serve para verificar a resistência da peça durante o manuseamento no processo industrial. Em cozido, a RMF é de extrema importância, pois caracteriza a resistência do produto final, de modo que é um dos requisitos para a aplicação.

Tal como os outros parâmetros tecnológicos, também a RMF é influenciada por múltiplos fatores, por exemplo, a distribuição granulométrica, a mineralogia, a superfície específica, o grau de cristalinidade, a compactação dos provetes, o estado de floculação, o tipo de catiões presentes e o grau de secagem (Lisboa, 2009).

Quanto maior o teor em minerais argilosos, maior será, à partida, a RMF em seco. No entanto esta relação depende também dos restantes fatores, por exemplo, da superfície específica, pois se os minerais argilosos tiverem superfícies específicas baixas, então a RMF tende a ser menor que quando os minerais argilosos têm superfície específica elevadas. Ou seja, a RMF tende a ser tanto maior quanto maior a superfície específica dos minerais argilosos (Lisboa, 2009; Bloodworth *et al.*, 1993), quer em seco quer em cozido, pois a superfície específica indica o grau de cristalinidade, e quanto menor esse parâmetro, mais facilmente ocorrem modificações nos minerais argilosos durante a cozedura, que promovem o aumento da RMF.

Se as partículas, quer de minerais argilosos quer de minerais não argilosos, forem finas, então a RMF tende a ser maior que no caso de existirem partículas mais grosseiras (Lisboa J. , 2009). Isto porque quanto mais finas forem, mais facilmente ocorrem as modificações minerais que aumentam a RMF, assim como, à partida, menos porosidade é gerada aquando da conformação dos provetes. As condições do provete influenciam grandemente a RMF, na medida em que se durante a sua conformação forem criados espaços vazios e que possam conter água, durante a cozedura, o provete

pode danificar-se devido à expulsão brusca da água. Daqui se percebe que a forma como é feita a secagem tem relevo, pois pode evitar que os provetes se danifiquem durante a cozedura.

A avaliação da RMF em seco permite inferir sobre a plasticidade e porosidade da matéria-prima (Tabela 9), podendo-se distinguir de uma forma expedita argilas "gordas" (muito plásticas e de porosidade baixa), argilas normais e argilas "magras" (pouco plásticas e de porosidade alta) (Ferraz, 2004). De acordo com esta relação, espera-se que a resistência mecânica dos caulinos seja inferior a 30 kg.cm^{-2} , por serem argilas pouco plásticas.

Tabela 9: Valores de RMF_{v-s} a partir dos quais se pode inferir sobre a plasticidade e porosidade de uma argila.

<i>$RMF_{v-s} \text{ (kg.cm}^{-2}\text{)}$</i>	<i>Plasticidade</i>	<i>Porosidade</i>
< 30	Baixa	Elevada
30 – 70	Normal	Normal
>70	Alta	Baixa

A RMF foi determinada logo após a retração linear, utilizando os mesmo provetes da retração linear, ou seja, 5 por cada etapa (seco, 950 °C, 1100 °C e 1200 °C). Para tal, foi utilizando o tensómetro Zwick Z010, com dois pontos de apoio distanciados de 10 cm e um ponto de carga central, segundo a norma ASTM C 689/93, de acordo com o procedimento interno do laboratório do Sector de Caracterização Tecnológica de Minerais Industriais e Matérias-Primas Cerâmicas (RMIN I) do LNEG no Porto. Registaram-se as RMF dos 5 provetes de cada fase, tendo sido considerada apenas a média para cada fase, sendo o resultado, para todas as etapas, dado em kg.m^{-2} (arredondado às unidades), aplicando a equação 6:

$$RMF = \frac{3 \times F \times l}{(B + b) \times h^2} \quad (\text{equação 6})$$

onde:

F - força à qual se deu a rotura (kg),

l - vão utilizado (cm),

B - base maior junto da secção de rotura (cm),

b - base menor junto da secção de rotura (cm),

h - espessura junto da secção de rotura (cm).

Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água é uma medida indireta da porosidade de um corpo cerâmico, uma vez que é determinada pela percentagem de água que o corpo tem capacidade de absorver.

Depois de serem submetidos aos ciclos de cozedura, os corpos cerâmicos podem ainda ter porosidade e serem permeáveis. A capacidade de absorção de água serve como medida da porosidade e permeabilidade presente após cada ciclo, a fim de verificar quando é que se inicia a vitrificação (Lisboa, 2009), ou seja, quando é que a fase onde as modificações dos minerais permitem a colmatção dos espaços vazios, tornando o produto final impermeável.

A mineralogia e a distribuição granulométrica são os principais fatores que influenciam a capacidade de absorção de água (Lisboa, 2009). Se as modificações minerais ocorrerem a baixas temperaturas e os espaços vazios forem preenchidos, então a capacidade de absorção de água será menor; por outro lado, se as modificações minerais apenas ocorrerem a temperaturas elevadas (minerais refratários), então a capacidade de absorção será maior. A relação descrita também depende da distribuição granulométrica, na medida em que partículas mais finas facilitam o preenchimento de espaços vazios.

Este ensaio foi realizado segundo a norma interna do laboratório do LNEG no Porto (Anexo II.15). Após o ensaio da resistência mecânica à flexão, que provoca a fratura do provete, foram escolhidas 3 partes de cada conjunto de provetes submetidos a cozedura (950°, 1100° e 1200°) e foram secos em estufa até atingirem massa constante (durante 12h + 6h). Depois, foram mergulhados em água destilada a ferver durante 2h. Quando o recipiente arrefeceu, retiraram-se as partes dos provetes e foram pesados. O valor da absorção de água foi determinado com a equação 7

$$absorção = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100$$

(equação 7)

onde,

m_{sat} é a massa do provete saturado em água,

m_{sec} é a massa constante do provete (seco).

Capítulo 5 - Apresentação dos dados laboratoriais

Neste capítulo pretende-se apenas apresentar os dados obtidos em laboratório, tentando contrapor os dados relativos às amostras do Pliocénico com os dados das amostras do Cretácico, quando possível.

5.1 Aproveitamento da fração a analisar

Na Tabela 10 apresentam-se os valores obtidos do aproveitamento de cada fração das 9 amostras selecionadas; os mesmos dados relativos ao número de amostras iniciais (14 amostras) encontram-se no Anexo III.1.

Tabela 10: Valores de rendimentos de partículas com d.e.e. <63µm, <45 µm, <2 µm e a diferença entre ambos, relativos a amostra total. Os dados para "Rendimento <45 µm" e "Rendimento <2 µm" foram estimados com base nos dados da curva granulométrica.

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>Rendimento < 63 µm</i>	<i>Rendimento < 45 µm</i>	<i>Rendimento < 2 µm</i>	<i>$R_{63\mu m} - R_{45\mu m}$</i>
Pliocénico	P1	12 %	11 %	1 %	1 %
	P2	11 %	10 %	2 %	1 %
	P3	5 %	4 %	2 %	1 %
Cretácico inferior	C1	94 %	91 %	11 %	3 %
	C2	14 %	13 %	1 %	1 %
	C3	10 %	10 % ¹	2 % ¹	0 %
	C4	98 %	97 %	16 %	1 %
	C5	19 %	19 %	2 %	0 %
	C6	24 %	23 %	2 %	1 %

Dos valores apresentados verifica-se que a diferença entre realizar o corte a 63 µm ou 45 µm não é significativa. O rendimento <2 µm é muito baixo, entre 1% e 2%, excetuando C1 e C4 que têm um rendimento de partículas com d.e.e. <2 µm na ordem dos 10%.

Tendo em conta que realizar uma separação aos 2 µm, em amostras com rendimentos desta ordem requer um elevado gasto de tempo e a colheita de quantidades muito elevadas de material, optou-se por realizar a separação aos 45 µm (em todas), pois os rendimentos já são comportáveis e consegue-se uma melhor aproximação ao processo industrial. Portanto, estimou-se que deveriam ser colhido entre 20 a 90 kg de amostra; as que têm rendimento mais baixo, aproximam-se dos 90 kg e as com maior rendimento, dos 20 kg. Não foi necessário colher mais material para C1 e C4, pois o seu a quantidade de amostra com partículas <45 µm é muito elevada.

As amostras do Pliocénico são as têm menor quantidade da fração <45 µm, assim como C2 e C3. Naturalmente, as amostras representativas dos níveis mais finos (C1 e C4) são as que mostram maiores valores em qualquer dos rendimentos. Outra relação que se tira é a de que não há grandes diferenças percentuais entre a fração <63 µm e <45 µm.

5.2 Análise granulométrica da fração <45 µm

O Gráfico 1 mostra a distribuição granulométrica de cada amostra com base nas frequências relativas e coloca em evidência uma má calibração e um carácter bimodal, indicador de duas fontes de alimentação distintas. As classes modais situam-se na dimensão dos siltes finos a muito finos e argilas, excepto em P1 e C3, onde as classes modais se situam em siltes médios e argilas.

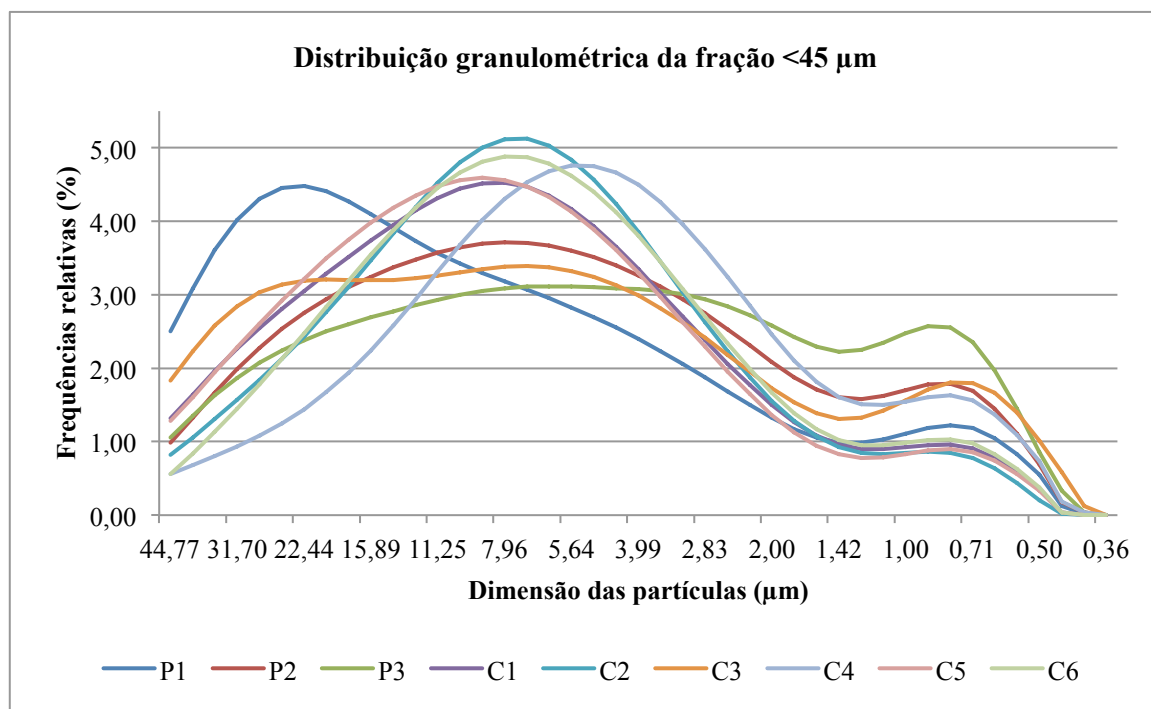


Gráfico 1: Distribuição granulométrica das 9 amostras. A classificação dimensional segundo Wentworth: silte grosseiro $\geq 31 \mu\text{m}$; $15,6 \mu\text{m} \leq$ silte médio $< 31 \mu\text{m}$; $7,8 \mu\text{m} \leq$ silte fino $< 15,6 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m} \leq$ silte muito fino $< 7,8 \mu\text{m}$; e argila $< 2 \mu\text{m}$.

O Gráfico 2, que complementa a informação já adquirida, mostra as frequências acumuladas de todas as amostras, onde se percebe que, na fração <45 µm, mais de 70% das partículas têm dimensão superior à argila ($> 2 \mu\text{m}$). A amostra com maior percentagem de argila é P3, com cerca de 25%, e simultaneamente é a pior calibrada. As amostras P2, C3 e C4 têm aproximadamente 20% de argila e as restantes cerca de 10-15% (P1, C1, C2, C5 e C6).

Pela análise de ambos os gráficos verifica-se que P1, P2, P3 e C3 são as que apresentam pior calibração, apesar de terem distribuições granulométricas diferentes entre si, sendo P1 a amostra mais grosseira e P3 a mais fina. As amostras melhor calibradas são C2, C4 e C6.

No geral, as amostras do Pliocénico são pior calibradas que as atribuídas ao Cretácico, mas apresentam maior quantidade de fração argilosa. Três das amostras não seguem inteiramente esta tendência, a amostra P1 assemelha-se às amostras do Cretácico e C3 e C4 às amostras do Pliocénico.

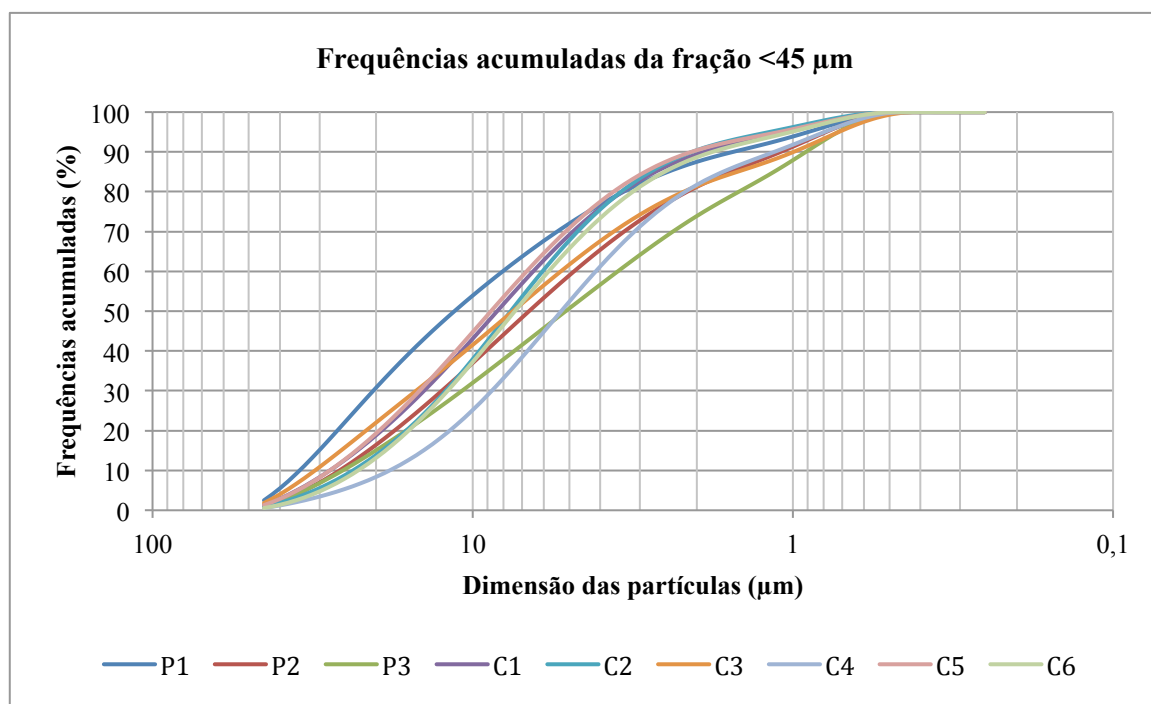


Gráfico 2: Frequências acumuladas das granulometrias realizadas à fração <45 µm. A dimensão das partículas diminui da esquerda para a direita.

5.3 Análise mineralógica

Identificação e avaliação qualitativa mineral

Na fração entre 63 e 45 µm verificou-se que o mineral predominante é o quartzo em todas as amostras, tendo sido identificado feldspato em P3 e C6, feldspatos + caulinite + ilite/moscovite em P2, C2 e C5, goethite em C1 e vestígios de caulinite e ilite/moscovite em P1, P3, C1 e C6. No Anexo III.2 encontram-se os difratogramas referentes a esta fração. Já na fração <2 µm, a principal característica é a fraca presença de quartzo, tornando a caulinite o mineral predominante dessa fração (Anexo III.3). Em C1 verifica-se que, mesmo na fração <2 µm, o quartzo continua a ser abundante.

Na fração <45 µm os principais minerais presentes são caulinite (K), quartzo (Q), ilite/moscovite (I/M), feldspato (F) (Anexo III.4) e fases menos cristalinas. Na Tabela 11 encontra-se a quantificação qualitativa dos minerais identificados, incluindo a presença vestigial de goethite em C1, sendo esta a única amostra com presença clara de óxidos.

Tabela 11: Minerais identificados na fração <45 µm com a seguinte importância relativa: •••• predominante, ••• abundante, •• presente, • vestigial. I/M = Ilite/Moscovite, D/N = Dickite/Nacrite.

<i>Idade</i>	<i>Ref.:</i>	<i>Caulinite</i>	<i>Quartzo</i>	<i>I/M</i>	<i>Feldspatos</i>	<i>Haloisite</i>	<i>D/N</i>	<i>Goethite</i>
Pliocénico	P1	••	••••	•				
	P2	••••	•••	••	••	•	•	
	P3	••••	•••	••	••	••	•	
Cretácico inferior	C1	••	••••	••	•			•
	C2	••••	•••	••	••		•	
	C3	••••	•••	••				
	C4	••••	•••	••	•		•	
	C5	••••	••	•			•	
	C6	••••	••	••	••		•	

A caulinite é o mineral predominante em todas as amostras, excepto em P1 e C1, onde é o quartzo o mineral predominante. Através das técnicas aplicadas à fração $<2\ \mu\text{m}$ (impregnação com etilenoglicol e queima), foi possível verificar que em P2 e P3, além de caulinite, existe haloisite – 10\AA (respetivamente, Figura 19 e Figura 20) e em todas as amostras, exceto P1, C1 e C3, é possível que ocorram formas de nacrite e/ou dickite (Anexo III.4).

A reflexão principal dos feldspatos é visível em P2, P3, C2 e C6 indicando claramente a presença desse mineral, não sendo, no entanto, possível distinguir o tipo de feldspato; já em C1 e C4 a presença de feldspatos não é tão evidente. Relativamente à ilite/moscovite verifica-se que está presente em todas as amostras, sendo vestigial em P1 e C5.

As fases menos cristalinas deduzem-se pelo fundo ligeiramente elevado na zona entre aproximadamente 20 e $30^\circ 2\theta$ e verifica-se em todas as amostras, especialmente em P2 e P3. Estas duas amostras apresentam em todos os difratogramas poucas contagens, o que indica uma baixa ordem estrutural dos minerais. As amostras P1, C1 e C5 são as que têm o fundo menos elevado, indicando menor quantidade de interestratificados (ou material amorfo).

Como já referido, todas as amostras são caulínicas com quartzo abundante, exceptuando P1 e C1 onde se verifica o contrário. Assim, a principal diferença mineralógica entre Pliocénico e Cretácico é a presença de minerais do grupo da caulinite como a haloisite nas amostras representativas do Pliocénico.

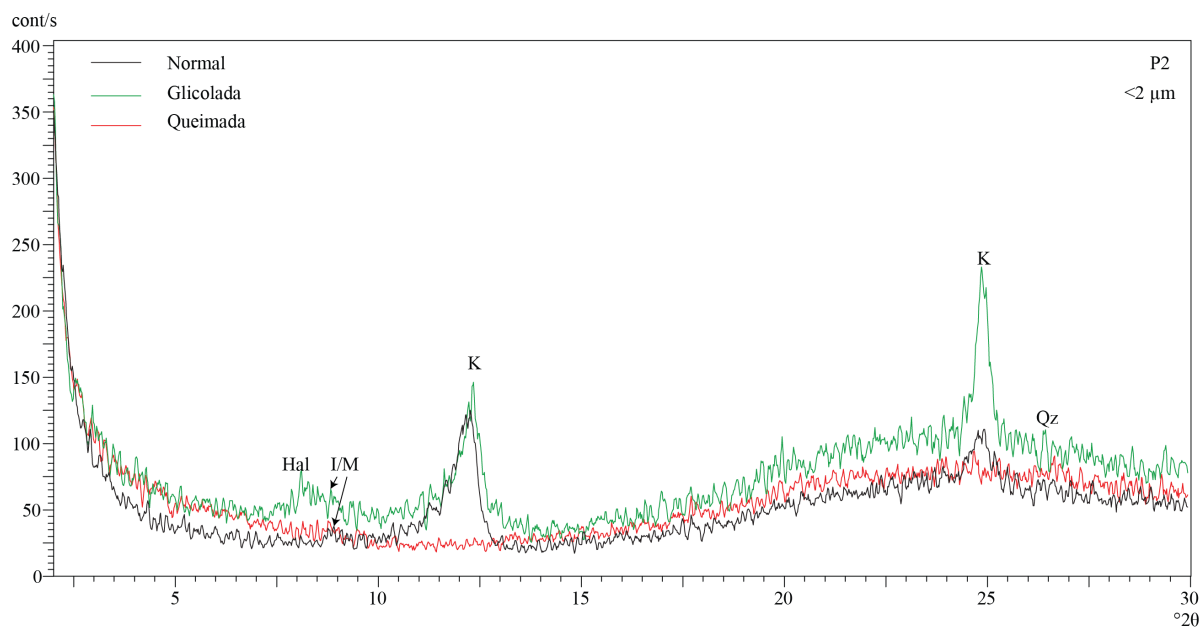


Figura 19: Difratogramas da fração $<2\ \mu\text{m}$ normal, glicolado e queimado de P2, colocando em evidência a presença de haloisite após a impregnação de etilenoglicol.

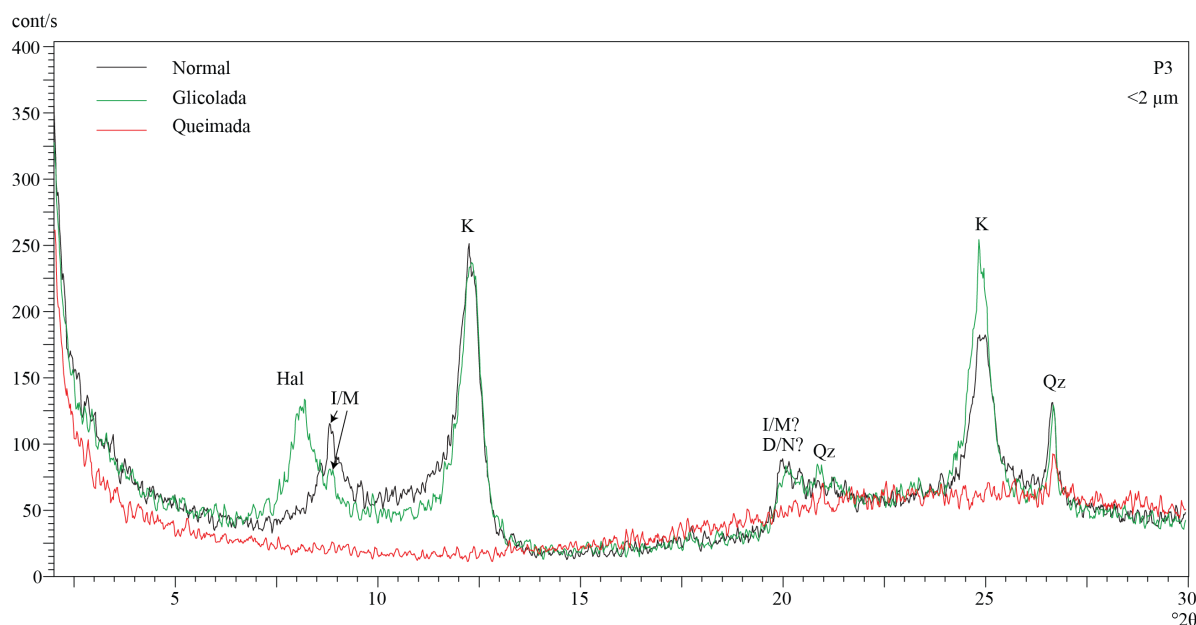


Figura 20: Difractogramas da fração <2 μm normal, glicolado e queimado de P3, colocando em evidência a presença de haloisite após a impregnação de etilenoglicol.

Grau de cristalinidade da caulinite

Nos difratogramas realizados especificamente para a determinação do grau de cristalinidade verificou-se que em todos eles apenas se consegue identificar três dos quatro picos que Chmielová *et al.* (2002) utiliza no cálculo, o que indica que as amostras deste estudo não têm elevado grau de cristalinidade.

Aplicando o Índice WIRI (Chmielová *et al.*, 2002) obtêm-se os valores apresentados na Tabela 12 e verifica-se que cinco amostras têm grau de cristalinidade médio, e quatro têm-no baixo. No Anexo III.5, podem ser consultadas as curvas dos ajustes matemáticos obtidas para este cálculo, bem como a curva correspondente ao difratograma.

P1, P2, P3 e C4 são as amostras com grau de cristalinidade mais baixo, sendo C4 a que tem menor valor WIRI, enquanto que as amostras C1, C2, C3, C5 e C6 têm grau de cristalinidade intermédio, sendo os valores de C1 e C3 inferiores aos de C2 e C5

Tabela 12: Grau de cristalinidade com base no Índice WIRI de Chmielová (2002).

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>WIRI</i>	<i>Grau de cristalinidade</i>
Pliocénico	P1	0,36	Baixo
	P2	0,39	Baixo
	P3	0,38	Baixo
Cretácico Inferior	C1	0,45	Médio
	C2	0,64	Médio
	C3	0,46	Médio
	C4	0,30	Baixo
	C5	0,64	Médio
	C6	0,55	Médio

No que respeita ao grau de cristalinidade, a distinção entre amostras do Pliocénico e do Cretácico é clara, sendo o Pliocénico caracterizado por caulinite com grau de cristalinidade inferior ao do Cretácico, apesar de C4 ser a amostra com mais baixo grau de cristalinidade.

5.4 Análise química

Composição química

Os valores referentes quer a elementos maiores, quer a elementos menores apresentam-se na Tabela 13 Tabela 14.

Tabela 13: Dados de química relativos aos elementos maiores da fração <45 µm. Os valores são dados em percentagem de óxidos (%). LD = Limite de detecção. PR = perda ao rubro.

<i>Idade</i> <i>Referências</i>	<i>Pliocénico</i>			<i>Cretácico Inferior</i>					
	P1	P2	P3	C1	C2	C3	C4	C5	C6
SiO ₂	70,76	50,06	53,60	69,25	58,54	61,34	59,67	53,36	55,26
Al ₂ O ₃	20,46	23,35	23,68	19,00	24,45	24,27	24,36	25,39	24,72
Fe ₂ O ₃	0,80	0,73	1,18	3,75	0,83	2,01	0,96	0,34	0,83
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
MgO	0,25	0,28	0,65	0,47	0,31	0,18	0,20	0,22	0,38
CaO	0,01	<LD	0,10	0,00	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Na ₂ O	0,21	0,18	0,24	0,24	0,18	0,23	0,24	0,18	0,26
K ₂ O	1,11	1,42	1,92	2,04	1,39	0,82	0,95	0,99	2,25
TiO ₂	0,92	0,16	0,37	1,01	0,17	1,85	2,20	0,31	0,54
P ₂ O ₅	0,06	0,05	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06
PR	5,42	22,88	18,20	4,16	14,08	9,23	11,42	19,18	15,68

Tabela 14: Dados da composição química relativos aos elementos menores da fração <45 µm. Valores em ppm e ordenados por número atómico. LD = Limite de detecção

<i>Idade</i> <i>Referências</i>	<i>Pliocénico</i>			<i>Cretácico Inferior</i>					
	P1	P2	P3	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Cl	122,27	119,41	117,98	36,55	83,42	13,52	<LD	46,25	362,88
V	41,68	24,37	40,49	117,63	77,60	145,39	100,78	121,45	123,12
Cr	32,77	28,97	66,05	96,13	37,54	129,36	133,75	42,49	70,14
Co	0,58	<LD	2,76	7,79	<LD	7,08	<LD	<LD	2,32
Ni	20,20	19,94	43,53	28,62	18,36	27,95	15,90	6,79	10,16
Cu	5,44	3,05	13,34	16,29	11,88	48,08	8,31	4,26	6,29
Zn	42,78	16,98	38,56	56,04	32,67	70,40	8,20	17,90	34,53
Ga	23,36	32,68	36,59	22,30	29,65	30,76	34,80	34,65	36,34
As	11,39	16,31	18,54	6,66	8,54	51,61	21,29	13,77	11,79
Rb	89,54	84,27	137,97	105,03	105,41	47,60	51,06	56,90	127,61
Sr	44,91	36,78	62,86	38,08	41,77	70,52	69,50	128,14	151,94
Y	44,86	12,73	11,38	45,63	15,99	53,62	45,72	15,27	17,34
Zr	527,49	78,49	102,55	270,16	110,46	500,43	356,53	100,45	113,27
Nb	23,58	2,46	8,61	19,70	3,08	35,25	38,86	5,62	10,94
Sn	7,95	<LD	2,83	2,19	6,20	<LD	0,23	0,81	1,80
Cs	14,53	10,99	15,51	10,43	7,08	4,92	3,32	2,57	6,29
Ba	234,72	317,47	475,26	446,17	255,67	247,03	291,03	317,01	473,56
Ta	2,64	5,82	1,58	7,56	8,13	5,38	12,67	11,90	8,50
Pb	32,60	81,11	71,76	23,60	47,98	131,31	80,69	67,35	59,08
Th	31,88	5,74	16,58	19,84	8,77	27,29	18,30	5,68	11,23
U	7,96	4,41	11,88	8,47	3,46	22,24	29,74	6,06	8,56

As amostras apresentam teores de óxidos, nomeadamente, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O coerentes com a composição mineral identificada (minerais do grupo da caulinite e quartzo dominantes).

Os valores de Fe_2O_3 são, no geral, baixos, não excedendo 1%, exceto em P3, C1 e C3. O mesmo acontece com o TiO_2 sendo C1, C3 e C4 as amostras com valores superiores a 1%.

Os teores dos restantes óxidos (MnO , MgO , CaO , Na_2O e P_2O_5) são também baixos (<0,7 %), dos quais MnO , CaO e P_2O_5 são inferiores a 0,1 %, e MgO e Na_2O variam entre 0,18% e 0,65%. Nalgumas amostras (P2, C2, C3, C4 e C5) os valores de CaO estão abaixo do limite de detecção.

A perda ao rubro (PR) é variável e nalgumas amostras chega a ser anómala, nomeadamente, em P1 e C1 onde o seu valor é muito baixo, e em P2, P3 e C5 com valores elevados.

Comprando os resultados da composição química, verifica-se que as amostras do Pliocénico têm teores em SiO_2 e Al_2O_3 inferiores às amostras do Cretácico e PR superior. Quanto aos elementos menores, não se identificou nenhum aspecto contrastante.

Superfície específica

Na Tabela 15 encontram-se as superfícies específicas de cada amostra e verifica-se que os valores são relativamente baixos e que estão dentro dos valores considerados normais para amostras cauliniticas (cf. Tabela 8 do capítulo 4.3), designadamente $\leq 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para caulinite de alta cristalinidade e $\leq 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para caulinite de baixa cristalinidade.

Tabela 15: Dados relativos à superfície específica (SE) que corresponde^m à superfície específica externa, não tendo sido considerados microporos. Valores dados em ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>Superfície Específica</i>	<i>Média</i>
Pliocénico	P1	7,70	21,52
	P2	17,13	
	P3	39,73	
Cretácico inferior	C1	23,84	12,89
	C2	11,98	
	C3	12,84	
	C4	10,22	
	C5	9,21	
	C6	9,26	

Em média as amostras do Pliocénico apresentam SE superior às do Cretácico, no entanto, tal como se tem vindo a verificar, existem exceções: P1 tem SE equiparável às do Cretácico e C1 às do Pliocénico, sendo C1 e P3 são as amostras com maior SE e P1, C5 e C6 as que têm menor SE.

pH

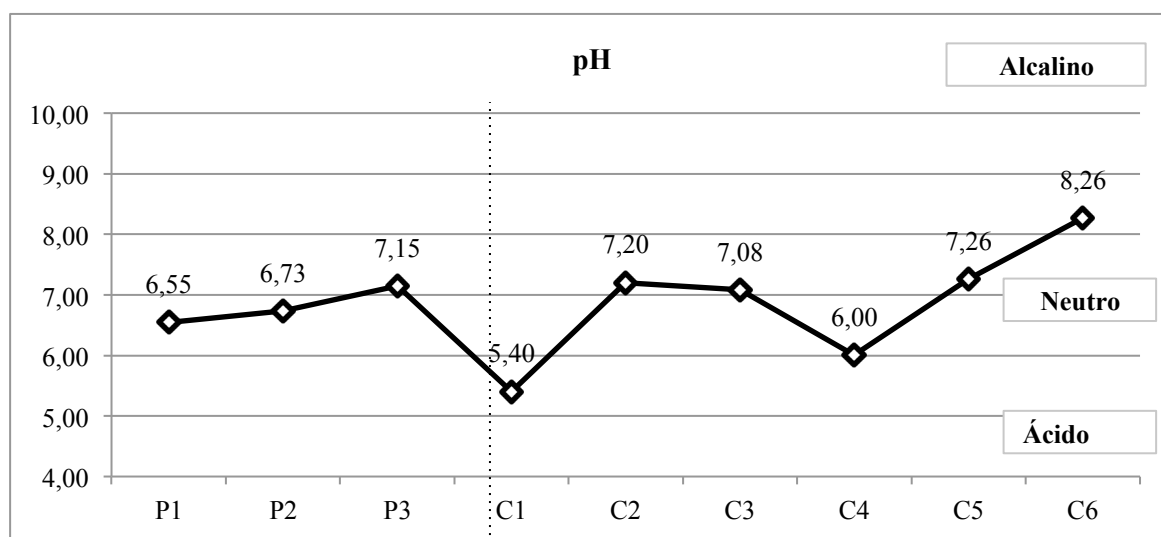
Os valores obtidos para o pH (Tabela 16) situam-se entre 5,40 e 8,26, sendo a maioria aproximadamente 7. Estes valores são ligeiramente elevados, dando um carácter neutro a alcalino às amostras analisadas, quando tipicamente o pH de caulinos tem carácter ácido, cerca de 5. (Ferraz, 2004).

A amostra C6 é a que tem pH mais elevado (8,26) e na separação por via húmida aos 45 μm verificou-se ser a que mais tempo demorava a decantar, acontecendo o mesmo com P3. As amostras que apresentam menor valor de pH (P1, C1 e C4) foram as que decantaram mais rapidamente.

Entre as amostras do Pliocénico e as do Cretácico não se verifica nenhuma diferença evidente, apenas que nas do Pliocénico, o pH não varia muito entre si, enquanto que os valores das amostras do Cretácico, apresentam maior variabilidade (Gráfico 3).

Tabela 16: Valores referentes ao pH das amostras.

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>pH</i>	<i>Média</i>
Pliocénico	P1	6,55	6,81
	P2	6,73	
	P3	7,15	
Cretácico inferior	C1	5,40	6,87
	C2	7,20	
	C3	7,08	
	C4	6,00	
	C5	7,26	
	C6	8,26	

**Gráfico 3: Variação de pH entre idades e amostras, evidenciando o carácter geral alcalino**

5.5 Caracterização tecnológica

5.5.1 Cor

Na Tabela 17 estão as cores atribuídas a cada amostra em cada temperatura de cozedura. As únicas amostras que são claramente brancas são apenas duas (aos 1100 °C e aos 1200 °C). As restantes têm tons quase brancos, no entanto comparando com as acima citadas, são ligeiramente mais escuras, daí as cores "creme esbranquiçado" ou "cinza esbranquiçado".

Tabela 17: Atribuição de cores por comparação visual aos provetes, nas várias temperaturas de cozedura.

Idade	Referência	Cor		
		950 °C	1100 °C	1200 °C
Pliocénico	P1	Creme rosado claro	Creme claro	Creme esbranquiçado
	P2	Branco acinzentado	Branco	Branco
	P3	Cinza esbranquiçado	Cinza esbranquiçado	Cinza esbranquiçado
Cretácico	C1	Castanho claro	Castanho claro	Vermelho acastanhado
	C2	Creme claro	Cinza esbranquiçado	Creme esbranquiçado
	C3	Rosado	Rosado claro	Creme claro rosado
	C4	Cinza claro	Cinza esbranquiçado	Creme esbranquiçado
	C5	Branco acinzentado	Branco	Branco
	C6	Creme rosado claro	Creme claro rosado	Cinza esbranquiçado

Na Figura 21 estão as fotografias dos provetes submetidos às cozeduras nas três temperaturas, onde se verifica que são C1 e C3 as amostras com cores/tons mais escuros. No entanto, algumas amostras, designadamente P1 e C6, apresentam alguma cor nos provetes cozidos a 950 °C.



Figura 21: Fotografias dos provetes após as várias cozeduras. À esquerda é a cor após 950 °C, ao centro após 1100 °C e à direita é a cor após 1200 °C. Esta sequência é a mesma para todas as amostras.

5.5.2 Curva de desfloculação, viscosidade aparente e formação de parede

Curva de desfloculação e viscosidade aparente

Na Tabela 18 estão os valores obtidos da viscosidade aparente e o volume de desfloculante necessário para atingir a viscosidade mínima.

O ponto de desfloculação atinge-se entre 0,5 e 2,4 %peso de desfloculante adicionado e as viscosidades aparentes variam entre 36,0 cP e 112,0 cP.

As amostras que atingem menores viscosidades aparentes são C1 e C4 e as que apresentam maiores valores são C2 e C6. As restantes amostras têm viscosidades intermédias, podendo-se agrupar em dois conjuntos: P1 e P3 têm valores próximos e mais baixos e P2, C3 e C5 com valores mais elevados, mas também com valores próximos.

Tabela 18: Valores de viscosidade aparente e o volume de desfloculante necessário. A viscosidade aparente é dada em centipoise e o volume de desfloculante em percentagem (%peso). O desfloculante utilizado foi hexametáfosfato de sódio.

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>Viscosidade aparente</i>	<i>Volume de desfloculante</i>
		<i>cP</i>	<i>%peso</i>
Pliocénico	P1	56,8	1,1
	P2	80,8	2,4
	P3	40,0	1,7
Cretácico inferior	C1	36,0	0,5
	C2	112,0	2,2
	C3	90,4	1,7
	C4	37,6	0,6
	C5	82,4	1,1
	C6	97,6	2,1

Relativamente à quantidade de desfloculante necessário para se atingir a viscosidade aparente também se verifica variabilidade, sendo C1 e C4 as que necessitam de menor quantidade de desfloculante e P2, C2 e C6 as que requerem maior volume de desfloculante para que atinjam o ponto de desfloculação.

No Gráfico 4 encontram-se as curvas de desfloculação das amostras a partir das quais se pode observar o comportamento da viscosidade aparente com o aumento da quantidade de desfloculante. Verifica-se que praticamente todas as amostras sofrem um acentuado decréscimo de viscosidade com a adição <0,8 %peso de desfloculante, percentagem de massa a partir da qual a variação da viscosidade é baixa, indicando que variações na quantidade de desfloculante introduzido não provoca variações bruscas na viscosidade.

Apesar do declive das curvas variar bastante com <0,8 %peso de desfloculante, a maioria dos valores de viscosidade mínimas aparentes só se verificam após a adição de 1 %peso, indicando que se consegue baixar rapidamente a viscosidade das suspensões, mas implica maior consumo de desfloculante para chegar se ao ponto de desfloculação.

Outro aspecto que se nota é a fraca variação de viscosidade nalgumas amostras, sendo C3 a que mais evidencia esse comportamento. As amostras P1, P3, C1 e C6 são as apresentam maior diminuição de viscosidade na parte inicial da curva, com um declive elevado.

Não são identificadas diferenças entre idades, pois os comportamentos das amostras do Pliocénico são semelhantes às do Cretácico, com a diferença de que todas as amostras do Pliocénico apresentam diminuição acentuada de viscosidade, ao passo que nas do Cretácico nem sempre se verifica.

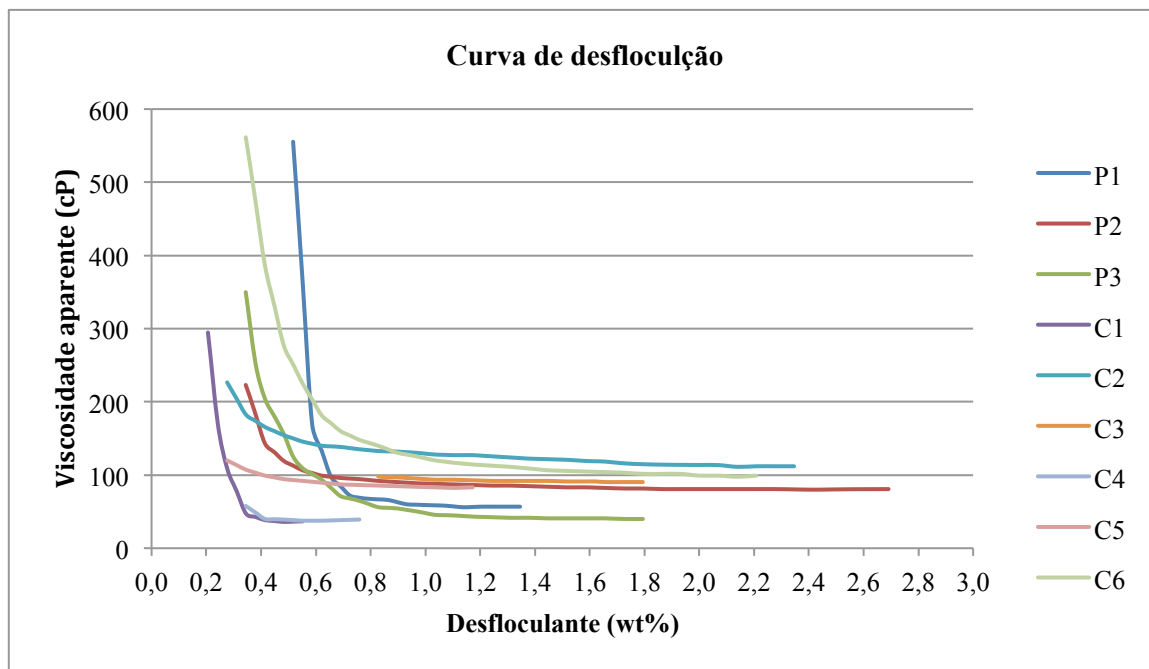


Gráfico 4: Curvas de desfloculação de todas as amostras. C3 é a única que não apresenta qualquer curvatura no início da adição de desfloculante. A zona onde as curvas apresentam maior variação do declive corresponde à viscosidade aparente.

Formação de parede

As suspensões usadas para determinar a formação de parede foram as mesmas após término do ensaio de viscosidade (ver capítulo 4.4), pelo que, a viscosidade aparente e o volume de desfloculante, aqui utilizados são semelhantes aos apresentados na tabela anterior (Tabela 18).

Na Tabela 19 apresentam-se os valores para a área de parede formada. Neste ensaio, quanto maior a área, melhor para a aplicação tecnológica, pois as peças cerâmicas são formadas por absorção da água nos moldes de gesso.

Tabela 19: Dados relativos à formação de parede em mm², com medições realizadas aos 5 e 7 minutos. A coluna "Diferença" corresponde à área de parede formada entre os 5 e os 7 minutos.

<i>Idade</i>	<i>Ref.</i>	<i>Área de parede</i>		
		<i>5'</i>	<i>7'</i>	<i>Diferença</i>
Pliocénico	P1	4	9	5
	P2	16	25	9
	P3	1	2,25	1,25
Cretácico Inferior	C1	4	6,25	2,25
	C2	9	20,25	11,25
	C3	16	36	20
	C4	6,25	9	2,75
	C5	12,25	16	3,75
	C6	20,25	30,25	10

Verifica-se que P2, C2, C3 e C6 são as amostras com maior área de parede formada aos 7 minutos, enquanto que P1, P3, C1 e C4 têm os valores mais baixos. No entanto, na variação de área entre 5 e os 7 minutos, apenas C2, C3 e C6 apresentam valores mais elevados e C3, C1, C4 e C5 os valores mais baixos.

Comparando as amostras do Pliocénico com as do Cretácico, salienta-se o facto de as amostras do Pliocénico apresentarem valores relativamente baixos, enquanto que as do Cretácico mostram maior heterogeneidade.

5.5.3 Retração, resistência mecânica à flexão (RMF) e absorção de água

Estas três propriedades relacionam-se umas com as outras, pois quanto maior a temperatura a que o corpo cerâmico está sujeito, maior será a retração total e RMF e menor será a absorção de água. Esta última propriedade é indicativa da porosidade existente na amostra.

Os dados referentes a estas três propriedades encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20: Valores obtidos dos ensaios de resistência mecânica à flexão e retração, para os provetes em seco e cozido nas diferentes temperaturas (950 °C, 1100 °C e 1200 °C), e dados da absorção de água nos provetes cozidos (950 °C, 1100 °C e 1200 °C).

Ref.	Retração (%)				RMF (kg.cm ²)				Absorção H ₂ O (%)		
	seco	950 °C	1100 °C	1200 °C	seco	950 °C	1100 °C	1200 °C	950 °C	1100 °C	1200 °C
P1	6	6	8	10	5	100	130	226	22	21	16
P2	3	7	10	12	5	11	46	128	32	31	22
P3	10	10	10	18	15	178	183	251	20	16	5
C1	6	6	7	11	4	7	57	265	23	19	12
C2	5	6	7	8	8	30	44	107	30	28	27
C3	4	5	5	8	4	10	54	183	25	26	19
C4	4	6	8	8	3	25	34	183	22	22	16
C5	6	6	6	7	2	8	20	40	31	32	31
C6	5	5	7	9	4	10	21	57	32	31	24

Retração

No Gráfico 5 estão representadas as curvas correspondentes à retração total, para cada amostra, a seco e após cozeduras dos provetes.

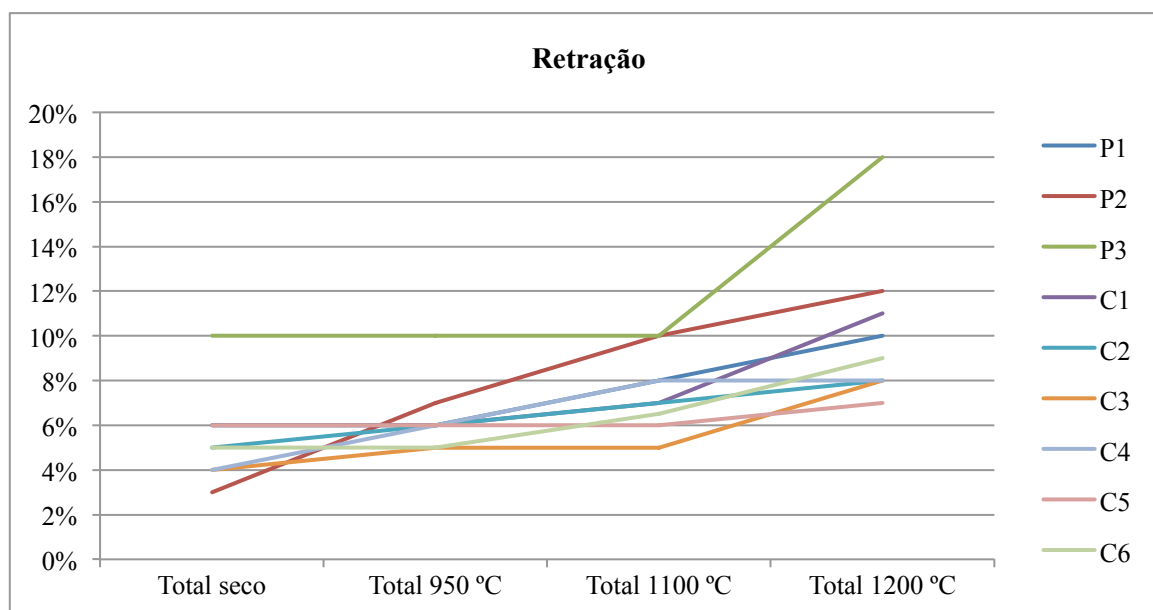


Gráfico 5: Valor da retração nas diferentes fases de ensaio.

Os valores de retração são moderados a elevados, sendo P3 a quem todas as fases apresenta maior retração. Após os 1100 °C as retrações não são superiores a 8%, com exceção de P2 e P3 que

atingem 10% de retração. Por último, após os 1200 °C apenas quatro amostras adquirem retrações iguais ou superiores a 10 %, nomeadamente P1, P2, P3 e C1.

De uma fase para a outra as diferenças de retração não são superiores a 4%, exceptuando em P3, que entre 1100 °C e 1200 °C, apresenta uma diferença na retração de 8%. Portanto, a maior parte das amostras apresenta uma retração moderada até aos 1100 °C e aos 1200 °C aumenta ligeiramente, com maior diferença para P3.

Em termos de comportamento verifica-se que as amostras são semelhantes, excetuando P2 e P3, pois a primeira é a que retrai menos em seco e após 1200 °C apresenta a segunda maior retração, e a segunda (P3), em seco é a amostra que retrai mais (10%), mantendo esse valor após 1100 °C e aos 1200 °C, apresenta não só a maior retração, mas também a maior diferença na retração entre 1100 °C e 1200 °C.

Sendo assim, as amostras do Cretácico são caracterizadas do por retrações moderadas e variações baixas entre temperaturas, enquanto que as do Pliocénico apresentam retrações um pouco mais elevadas e com maior variação entre fases. Mais uma vez, se verifica exceções, pois P1, apesar de ser representativa do Pliocénico tem comportamento semelhante às amostras do Cretácico.

Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

No geral, os valores de RMF são baixos a moderados (Gráfico 6), existindo apenas duas amostras com RMF elevada após secagem (P3 e C2) e três amostras com RMF elevada aos 1200 °C (P1, P3 e C1).

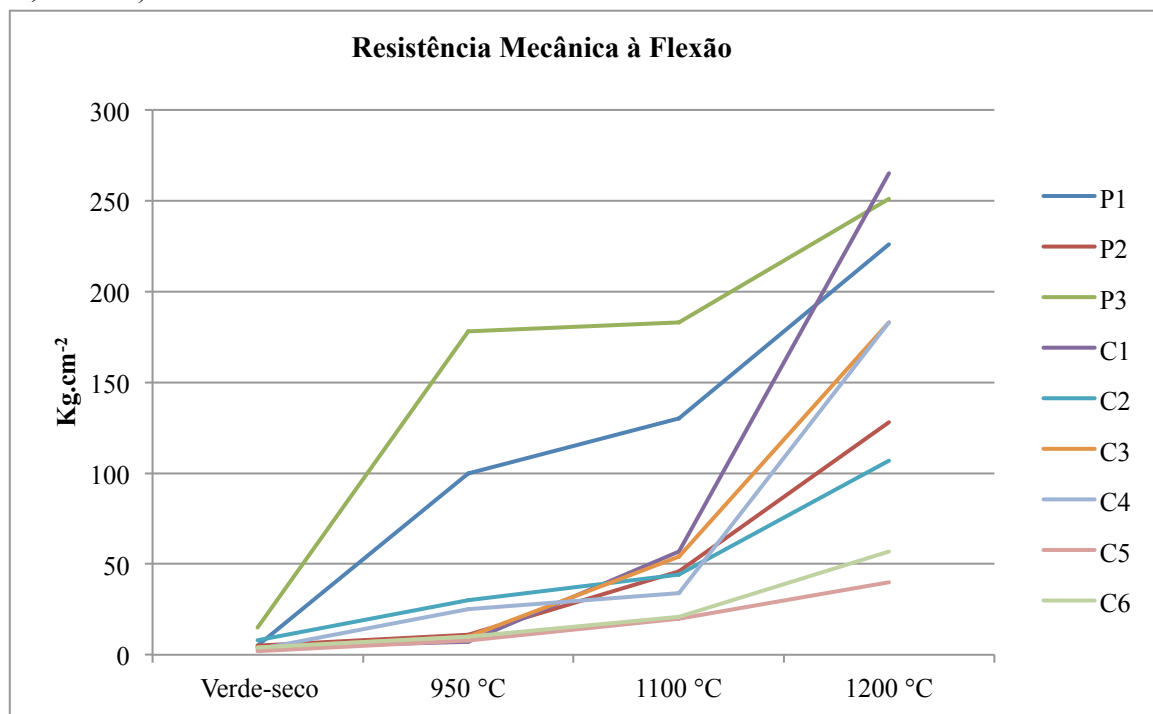


Gráfico 6: Variação da RMF nas várias fases do ensaio.

As amostras que mais se diferenciam do padrão geral são P1 e P3, pois logo após 950 °C adquirem uma RMF elevada. As amostras C5 e C6 têm comportamento semelhante entre si, pois em nenhuma das temperaturas ensaiadas adquirem resistências significativas. As restantes amostras apresentam valores baixos até aos 1100 °C e moderados aos 1200 °C. C1 também tem um comportamento distinto, pois até aos 1100 °C a RMF é baixa, mas aos 1200 °C adquire RMF elevada, sendo mesmo a mais elevada de todas (265 kg.cm⁻²).

Posto isto, as amostras do Pliocénico apresentam RMF mais elevadas, excetuando P2, e as amostras do Cretácico, no geral, apresentam RMF mais baixas, sendo C1 mais semelhante às amostras do Pliocénico.

Absorção de água

Os valores obtidos para a absorção de água, no geral, são elevados (Gráfico 7). Apenas a amostra P3 apresenta baixa absorção (<5%), após cozedura a 1200 °C.

Verifica-se que a absorção decresce com o aumento da temperatura, excetuando C3 e C5 que sobem ligeiramente aos 1100 °C. A maior queda na absorção é aos 1200 °C, variando entre 12% e 1%, mesmo assim apresentando valores altos.

As amostras C2 e C5 não apresentam grande variação da absorção de água nas três temperaturas, sendo as que aos 1200 °C têm maior absorção.

P2 e C6 apresentam um comportamento semelhante entre si com valores elevados aos 950 °C e 1100 °C, sendo as amostras com maior absorção aos 950 °C e as segundas aos 1100 °C. Dos 1100 °C para os 1200 °C sofrem uma redução acentuada, mas sempre com valores altos.

As quatro amostras acima referidas (P2, C2, C5 e C6) são as que têm pior absorção, ou seja, absorção mais elevada que indica maior permeabilidade e porosidade.

Outras amostras com comportamento semelhante entre si são P1 e C4, que aos 950 °C têm uma absorção de cerca de 22%, aos 1100 °C baixam ligeiramente. À temperatura de 1200 °C sofrem uma redução acentuada na absorção/permeabilidade, atingindo valores de absorção de aproximadamente 16%.

O maior decréscimo de absorção entre cada temperatura ocorre em P3 e C1, sendo na primeira mais acentuado. Aos 950 °C elas têm das absorções mais baixas, relativamente ao conjunto, e a partir do 1100 °C são sempre as amostras que apresentam os menores valores, especialmente P3. Aos 1200 °C adquirem os valores mais baixos de todas as amostras

Neste ensaio não é possível realizar distinção de comportamento entre amostras do Pliocénico e do Cretácico.

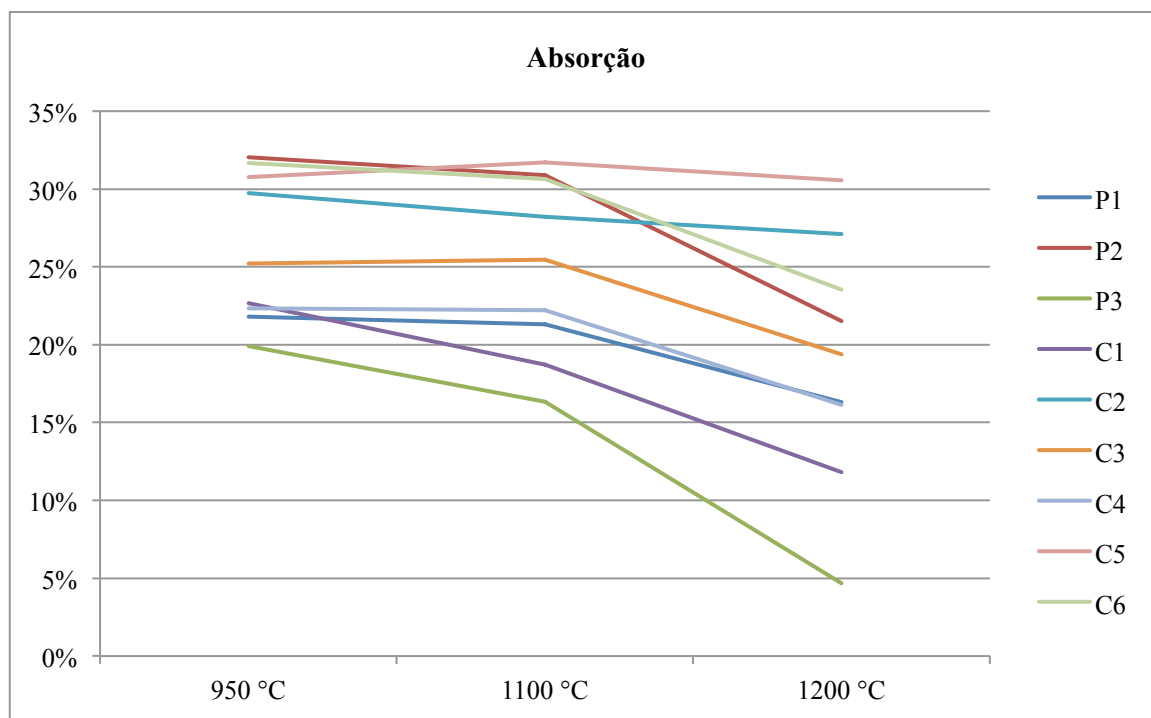


Gráfico 7: Variação da absorção de água nas amostras após cada temperatura de cozedura.

Capítulo 6 - Discussão

6.1 Caracterização laboratorial

6.1.1 Propriedades mineralógicas e químicas

Granulometria e mineralogia

As partículas da dimensão das argilas não são abundantes; P3 é a amostra com maior percentagem de partículas $<2\ \mu\text{m}$ e correspondem a cerca de 25% da fração analisada. As restantes amostras têm cerca de 20% (P2, C3 e C4) e 10 – 15% (P1, C1, C2, C5 e C6).

Considerando apenas a fração $<2\ \mu\text{m}$ verifica-se que a caulinite é praticamente o único mineral presente, pois as reflexões da ilite/moscovite e do quartzo têm intensidade muito baixa. Estes dois últimos minerais apresentam reflexões com alguma intensidade em C1, comparativamente com a intensidade da reflexão da caulinite. Foi ainda nesta fração que se identificou a presença de haloisite em P2 e P3.

Na fração de interesse para o estudo ($<45\ \mu\text{m}$), apesar da caulinite continuar a ser o mineral predominante em praticamente todas as amostras (P1 e C1 são a exceção), a presença de quartzo e ilite/moscovite, assim como de outros minerais (feldspato, goethite em C1) tem significado. Quanto às fases menos cristalinas, deduz-se serem fases de minerais do grupo da caulinite, devido à elevação no difratograma ser na região (2θ) onde ocorrem esses minerais.

Daqui se infere que a fração $<2\ \mu\text{m}$ das amostras é constituída essencialmente por caulinite, estando o quartzo, a ilite/moscovite, feldspato e goethite representados nas partículas de maior dimensão (siltes).

P2 e P3 têm potencial para apresentar características mais plásticas, por nelas se identificar claramente haloisite, que se concentra na fração $<2\ \mu\text{m}$, e correspondente a cerca de 20% e 25% (respetivamente) da fração total analisada ($<45\ \mu\text{m}$).

Grau de cristalinidade da caulinite e superfície específica

O grau de cristalinidade da caulinite é baixo a médio e pode dever-se ao facto dos cristais de caulinite poderem ser muito finos, mal cristalizados e corresponderem a interestratificados.

A haloisite pode causar diminuição no grau de cristalinidade, por ter um crescimento tubular, e como tal o grau de cristalinidade é menor, especialmente se ocorrer em interestratificados. Este pode ser o fator determinante para o grau de cristalinidade de P2 e P3 (0,39 e 0,38 respetivamente).

P2 e P3 são duas das três amostras com maior superfície específica (SE), o que pode ser explicado quer pela mineralogia (caulinite + haloisite predominantes) e pela distribuição granulométrica, pois são duas das amostras com maior quantidade de partículas $<2\ \mu\text{m}$, quer pelo grau de cristalinidade baixo, que permite maior adsorção de moléculas na superfície irregular dos cristais.

Analisando o grau de cristalinidade e superfície específica de C1, verifica-se que a presença de ilite/moscovite na fração $<2\ \mu\text{m}$ pode ser determinante para a SE, pois com base apenas no grau de cristalinidade seria de esperar SE menor, tendo em conta que C1 apresenta Índice WIRI médio e tem baixa percentagem de partículas $<2\ \mu\text{m}$ (10 – 15%).

Relativamente a P1, os valores de SE e grau de cristalinidade da caulinite são baixos, indo este último parâmetro de encontro com as restantes amostras do Pliocénico, contrariamente à SE. Esta aparente discordância pode estar relacionada principalmente com a mineralogia, uma vez que na fração $<45\ \mu\text{m}$, sobre a qual recaiu o ensaio da SE, o mineral predominante é o quartzo. Além disso, P1 contém apenas cerca de 10 a 15% de partículas finas, sendo uma das amostras com menor quantidade de partículas dessa dimensão. Assim, o valor de SE baixo desta amostra justifica-se por ser uma amostra essencialmente quartzosa contendo apenas 10 a 15% de partículas com dimensão $<2\ \mu\text{m}$, de natureza essencialmente caulinitica.

Entre P1 e C1 nota-se uma certa semelhança na aparente discordância entre SE e grau de cristalinidade. No entanto, existem argumentos em ambas que sustentam os dados: no caso de C1, a presença de outros minerais argilosos na fração $<2\ \mu\text{m}$, neste caso ilite/moscovite, pode ser responsável pela elevada SE, enquanto que em P1, a predominância de quartzo e a quase ausência de outros minerais argilosos podem ser responsáveis pelo valor baixo da SE.

C4 é outra amostra em que os resultados destes dois parâmetros não são concordantes. Em termos de mineralogia e SE é muito semelhante a C3, no entanto a caulinite apresenta o menor grau de cristalinidade. Observando os ajustes matemáticos dos cálculos do índice WIRI verifica-se que a reflexão $1\bar{1}\bar{1}$ é mais larga comparativamente às restantes reflexões, pelo que baixa muito o Índice. Este factor leva a ponderar a hipótese de desordenação provavelmente de empilhamento, pois o plano em questão é um plano inclinado, no entanto não se exclui a hipótese de poder dever-se a um artefacto matemático do ajuste, que não foi possível solucionar. Outra hipótese prende-se com as características da camada de onde provém a amostra C4, uma vez que é uma camada silto-argilosa, contrariamente à maioria (arenosa ou areno-conglomerática) e como tal, a circulação de fluídos pode ter sido reduzida, o que pode ter retardado a recristalização da caulinite.

As amostras C2, C3, C5 e C6 são as que, em termos de SE e grau de cristalinidade, têm um comportamento de acordo com o esperado, pois todas elas têm grau de cristalinidade médio, superior às amostras já referidas, e apresentam SE concordante com tal observação, sendo das mais baixas.

Em suma, as amostras do Pliocénico apresentam baixo grau de cristalinidade e elevada SE, exceptuando P1 devido à predominância de quartzo sobre minerais argilosos. E as amostras do Cretácico apresentam grau de cristalinidade médio e baixas SE, com a exceção de C1 que tem influência de outros minerais argilosos, designadamente ilite/moscovite, e consequentemente adquire maior SE, e C4 que poderá apresentar defeitos segundo o plano $1\bar{1}\bar{1}$ ou ser consequência do ambiente deposicional e de aspetos diagenéticos.

Composição química

Por referência às especificações dos diversos tipos de caulinos comerciais para as várias aplicações, existentes em Gomes (2002), nas amostras estudadas os teores nos óxidos dos elementos principais (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) e PR são ligeiramente superiores ao tabelados, sendo o Al_2O_3 o único que apresenta valores abaixo dos de referência.

O enriquecimento em SiO_2 e empobrecimento em Al_2O_3 , relativamente aos caulinos comerciais, indica que todas as amostras têm uma contribuição quartzosa relevante, corroborando a observação de que o quartzo é um mineral abundante.

Através da razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (Tabela 21) consegue-se obter uma ideia da proporção entre minerais argilosos e minerais não argilosos, pois quanto mais baixa for a razão, mais silício contém, que por sua vez, é representativo de minerais não argilosos. Nos caulinos comerciais essa razão é cerca de 0,80.

Pela razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ percebe-se que, de facto, P1 e C1 são as amostras em que a componente não argilosa é predominante, tendo as restantes aproximadamente metade da razão dos caulinos comerciais. Este facto reflete-se não só em termos mineralógicos, como em termos granulométricos, pois P1 e C1 têm cerca de 85 a 90% de partículas da dimensão dos siltes e apenas 10 a 15% de argilas.

As restantes amostras apresentam uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ entre 0,40 e 0,48 correspondendo a, aproximadamente, metade da razão verificada nos caulinos comerciais, indicando que, à partida, os minerais não argilosos predominam sobre os argilosos. Destas, C5 aparenta ter maior quantidade de minerais argilosos, por ser a que tem maior razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

Tabela 21: Valores de SiO₂, Al₂O₃ e PR, e respectiva razão Al₂O₃:SiO₂. PR = Perda ao rubro .

<i>Idade</i>	<i>Referência</i>	<i>SiO₂ (%)</i>	<i>Al₂O₃ (%)</i>	<i>PR</i>	<i>$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$</i>
Pliocénico	P1	70,76	20,46	5,42	0,29
	P2	50,06	23,35	22,88	0,46
	P3	53,60	23,68	18,20	0,44
Cretácico	C1	69,25	19,00	4,16	0,27
	C2	58,54	24,45	14,08	0,42
	C3	61,34	24,27	9,23	0,40
	C4	59,67	24,36	11,42	0,41
	C5	53,36	25,39	19,18	0,48
	C6	55,26	24,72	15,68	0,45

Nos dados adquiridos, verificam-se alguns valores de PR muito abaixo (P1, C1 e C3) das especificações dos caulinos comerciais e outros um pouco superiores (P2, P3 e C5). Em P1 e C1, os dados justificam-se pois são amostras constituídas essencialmente por minerais não argilosos; em P2 e P3 a presença de haloisite pode ser responsável pelos valores elevados, pois este mineral é uma fase mais hidratada que a caulinite. A razão Al₂O₃:SiO₂ em C5 é a mais alta, indicando que esta amostra poderá ser a que contém maior quantidade de minerais argilosos, e assim a sua PR também é de esperar que seja um pouco elevada. C3 apresenta PR um pouco inferior aos valores comerciais, que conjugando com a razão Al₂O₃:SiO₂ indica que os minerais não argilosos presentes na fração <45 µm são abundantes. Assim, relacionando a perda ao rubro (PR) com a razão Al₂O₃:SiO₂ verifica-se que existe uma forte correlação entre os dois parâmetros ($r = 0,92$), evidenciando a relação entre minerais argilosos e não argilosos: quanto maior a razão Al₂O₃:SiO₂ e PR, maior o teor em minerais argilosos.

Além da perda ao rubro, o teor em Al₂O₃ também tem correlação com minerais argilosos, uma vez que este grupo mineral tem carácter aluminoso. Assim, é de esperar correlação positiva entre PR e Al₂O₃ (Tabela 22), que neste caso é 0,69. Não sendo uma correlação muito elevada, mais uma vez nota-se a importância dos minerais não argilosos e da fração analisada, pois sendo análises químicas sobre a fração <45 µm, a proporção de minerais não argilosos corresponde, essencialmente, às partículas de maior dimensão.

Quanto a elementos penalizantes, C1 e C4 são duas amostras com valores bastante elevados de Fe₂O₃ (respetivamente 3,75% e 2,01%) devido essencialmente à presença de óxidos de ferro, mais concretamente de goethite, como é o caso de C1. Em C4, não foi identificada nenhuma fase mineral que seja portadora de ferro, no entanto não é de desprezar a possibilidade de ocorrência de partículas muito finas de óxidos e hidróxidos de ferro (ou mesmo de fases não cristalinas), podendo ocorrer o mesmo em P3 (1,18% Fe₂O₃).

O valores de TiO₂, no geral, também são um pouco elevados tendo em conta os teores dos caulinos comerciais, podendo aquele ser atribuído à presença de rútilo (associado ao quartzo) nas frações mais finas, mas em concentrações tão baixas que não foi detectável em difração de raios-X.

A concentração em elementos alcalinos e alcalino-terrosos é muito semelhante à presente nas especificações dos caulinos comerciais, proporcionando uma melhor fusibilidade facilitando o processo de sinterização. Apenas em C1 e C6 se verifica que o teor em K₂O está ligeiramente acima dos valores comerciais. Tendo em conta que o K₂O é o elemento alcalino com maior expressão, depreende-se que o tipo de feldspatos será preferencialmente feldspato alcalino, apesar de uma parte estar associada a ilite/moscovite.

Os teores baixos em P₂O₅ (Tabela 13) refletem a ausência de apatite e os de CaO e MgO revelam, também, a ausência de minerais carbonatados e de esmectite, respetivamente.

Na matriz de correlação (Tabela 22) verifica-se forte correlação entre SiO₂ e elementos pesados Zr, Nd, Y, Th e Ga. Todas estas correlações, à exceção da do Ga, são positivas, indicando afinidade com minerais como zircão (silicato), monazite e xenótimo (fosfatos), que muitas vezes fazem parte do cortejo mineralógico de rochas de natureza ácida, geralmente granítica. As correlações existentes entre PR. e Y, Zr e Th corroboram esta interpretação, sendo de sinal oposto às anteriores.

O Ga tem correlação negativa com o SiO_2 e positiva com o Al_2O_3 , o que indica que o Ga tem afinidade com os minerais argilosos e praticamente não se associa com minerais não argilosos. As correlações positivas entre Ti_2O e Y, Zr e Nb sugerem afinidade com minerais não argilosos.

pH

O pH da maioria das amostras tem um carácter intermédio, segundo a classificação de R. Heiman (2010). Apenas C6 apresenta pH superior a 8, que, segundo o mesmo autor, é considerado elevado.

Como referido no capítulo anterior, verificou-se, durante o processo de decantação após a separação por via húmida, que P3 e C6 foram as amostras que mais tempo levavam a decantar e que P1, C1 e C4 decantavam mais rapidamente. Esta observação está de acordo com os valores obtidos de pH, pois os valores mais elevados (P3, C2, C3, C5 e C6) indicam que essas amostras têm menor tendência para flocular, em oposição às amostras com pH mais baixo (P1, P2, C1 e C4). Apenas C1 tem pH de carácter ácido, típico dos caulinos (aproximadamente 5).

O carácter alcalino das amostras pode dever-se à presença de sais alcalinos e alcalinoterrosos, no entanto não se verifica correlação entre o pH e os óxidos de Na, K e Mg (Gráfico 8).

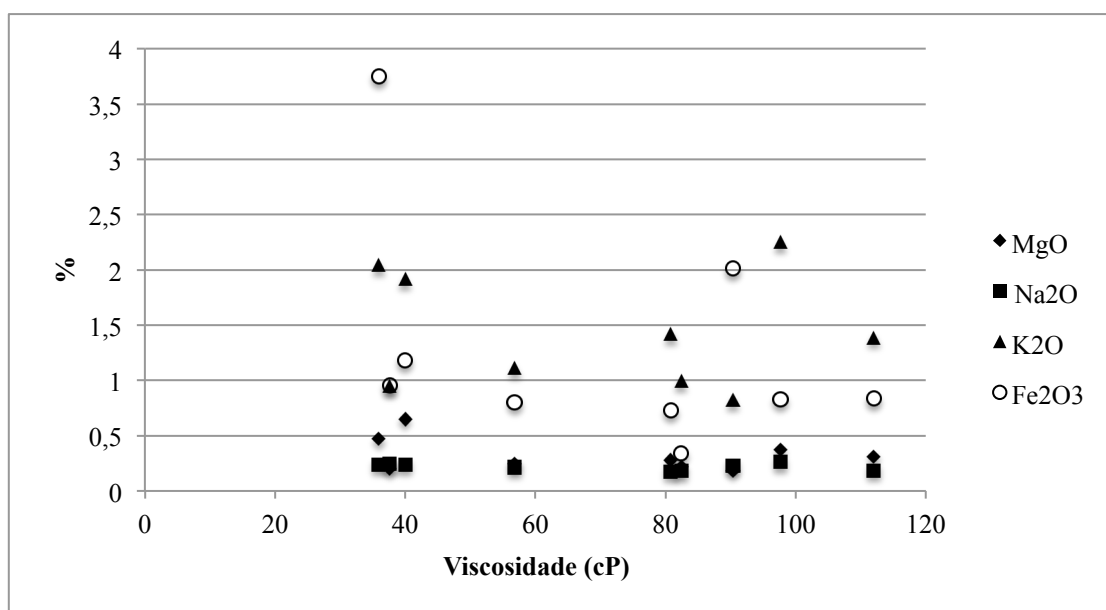


Gráfico 8: Correlação entre pH e os teores em alguns óxidos (Mg, Na, K, Fe), verificando-se que não existe correlação entre óxidos alcalinos e alcalinoterrosos.

A falta de correlação pode indicar que os catiões predominantes na suspensão não são monovalentes, pelo que se infere que os catiões sejam bi e/ou trivalentes. Neste caso, verifica-se correlação negativa baixa entre o valor do pH e o teor em Fe_2O_3 ($r = -0,62$), correlação esta que melhora ligeiramente se se considerar a soma dos teores em Fe_2O_3 e TiO_2 ($r = -0,66$). Isto significa que as amostras com maior teor em Fe_2O_3 são as que floculam melhor e as respetivas velocidades de decantação são superiores às amostras que têm menor teor em Fe_2O_3 e pH mais elevado.

6.1.2 Propriedades reológicas

Viscosidade aparente e volume de desfloculante

A curva de desfloculação, a viscosidade aparente e a formação de parede são parâmetros reológicos influenciados essencialmente pelo pH, mineralogia, distribuição granulométrica e superfície específica.

Verifica-se que existe boa correlação positiva ($r = 0,74$) entre a viscosidade aparente e o volume de desfloculante necessário para atingir o ponto de desfloculação (Gráfico 9), portanto as amostras que precisam de menor quantidade de desfloculante atingem menores viscosidades.

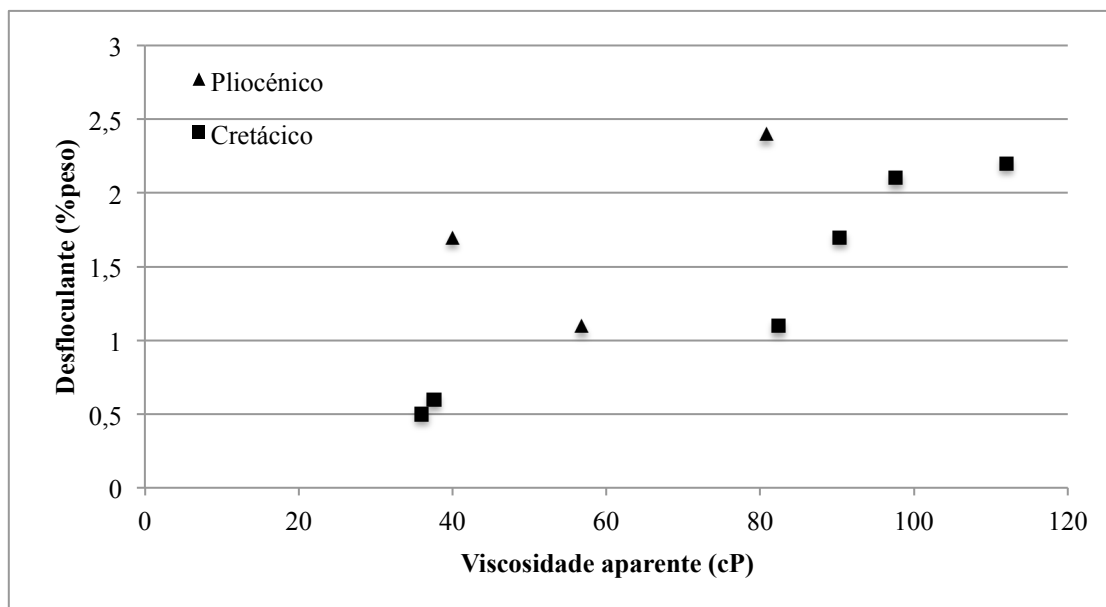


Gráfico 9: Correlação entre a viscosidade aparente e o teor ótimo de desfloculante, diferenciando amostras do Pliocénico de amostras do Cretácico.

Correlacionando esta informação com os valores de pH verifica-se um comportamento oposto ao esperado, pois as amostras que têm menor pH, apresentam as viscosidades mais baixas e menor quantidade de desfloculante.

De acordo com o referido na bibliografia (Gori, 1994; Sridharan *et al.*, 1988), o tipo de catiões presentes e o valor de pH determinam a tendência para floculação ou desfloculação. Considerando que os catiões presentes são bi e/ou trivalentes em todas as amostras (de acordo com o referido no tópico anterior), então, para valores de pH mais elevados existe maior tendência para a desfloculação (corroborada pela demora na decantação), que por sua vez, implicaria adição de menor quantidade de desfloculante nas amostras com maior pH, e consequentemente menores viscosidades aparentes. No entanto, verifica-se um comportamento oposto (Gráfico 10 e Gráfico 11), ou seja, quanto maior o valor de pH maior a necessidade de desfloculante e maior a viscosidade aparente. Assim, existe correlação positiva ($r = 0,72$) entre pH e viscosidade aparente e pH e %peso desfloculante.

Além do pH, a viscosidade também sofre influência da mineralogia, pelo que seria de esperar que as amostras com haloisite apresentassem viscosidade mais elevada, aspecto este que também não se verifica, pois P2 e P3, sendo as únicas amostras com haloisite, têm viscosidades mediana e baixa (respectivamente), comparativamente com as restantes amostras, não havendo distinção face às amostras sem haloisite.

As relações entre as propriedades reológicas e superfície específica (SE), grau de cristalinidade da caulinite e distribuição granulométrica não são muito óbvias. Com a SE não há correlação, exceto quando não se tem em conta C1 e C4, onde a correlação é fraca e negativa ($r = -0,64$), com o grau de cristalinidade há correlação significativa, mas positiva ($r = 0,74$), e com a distribuição granulométrica verifica-se que para amostras bem calibradas, a viscosidade aparente é maior.

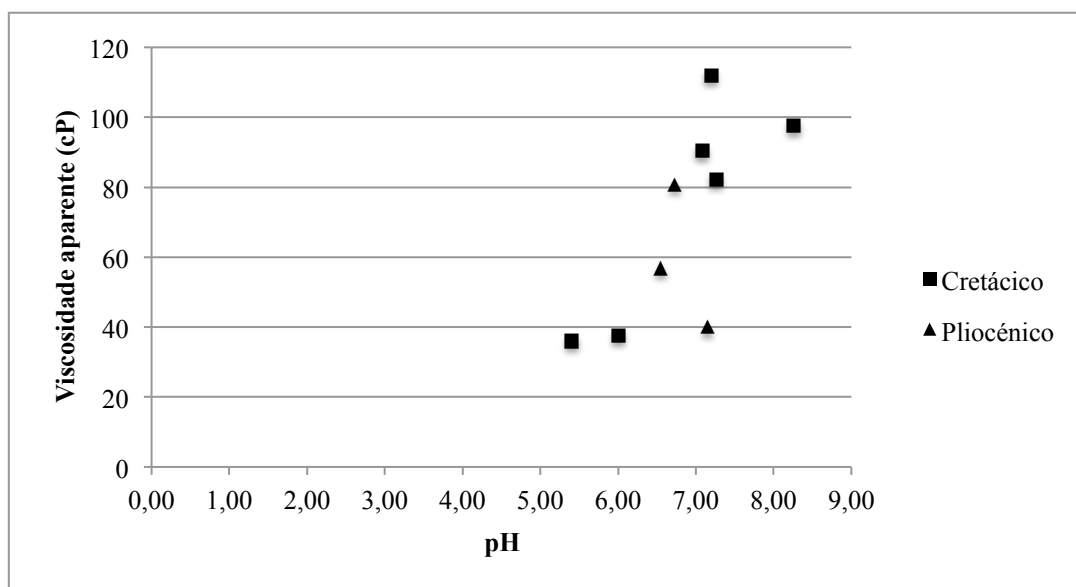


Gráfico 10: Correlação entre o valor de pH e a viscosidade aparente.

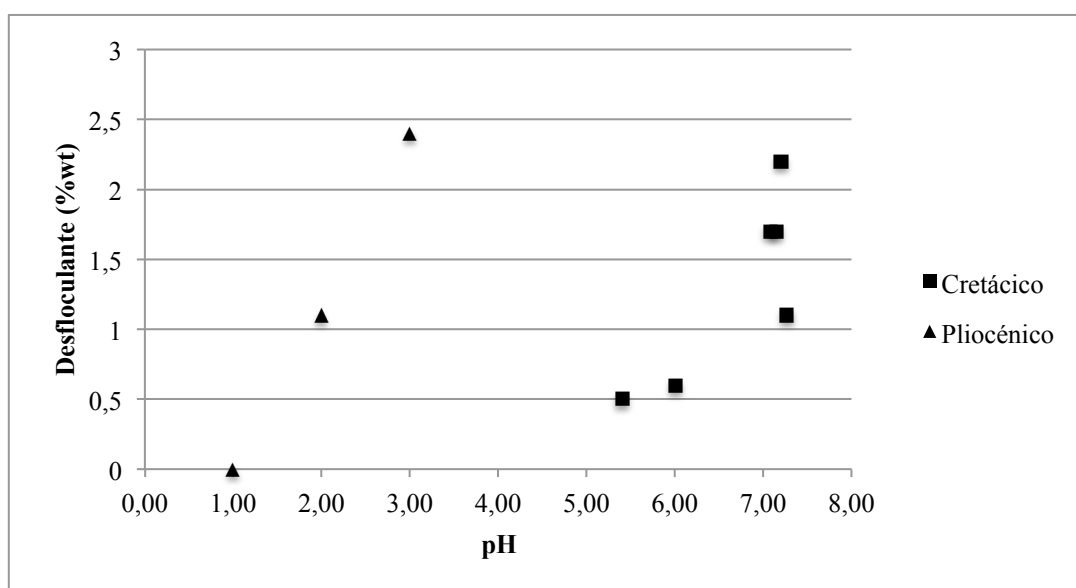


Gráfico 11: Correlação entre pH e teor ótimo de desfloculante.

Todas as relações acima referidas ocorrem de forma oposta à esperada. No caso da SE, só se C1 e C4 não forem consideradas é que existe uma fraca correlação, o que pode dever-se ao fato de, nestas amostras, a relação entre SE e grau de cristalinidade não ser semelhante às restantes. Mesmo assim, essa correlação é, tal como as restantes já referidas, oposta ao que seria de esperar, pois quanto maior a SE maior a viscosidade aparente deveria ser. No caso do grau de cristalinidade, quanto maior o seu valor menor deveria ser a viscosidade aparente (correlação negativa). Por último, quanto melhor calibrada for a amostra, menor deveria ser a viscosidade aparente.

Estes aspetos mostram o comportamento reológico, neste estudo, não é condicionado pelos fatores normais (pH, SE, grau de cristalinidade da caulinite e distribuição granulométrica), além de que pode ser fortemente influenciado pelo tipo de catiões adsorvidos nas superfícies dos minerais.

Formação de parede

A formação de parede está relacionada com a viscosidade aparente, na medida em que viscosidades mais elevadas proporcionam maior espessura, sendo a correlação entre a área formada e a viscosidade aparente de 0,75 aos 5 minutos e de 0,81 aos 7 minutos. Analisando a variação da área de parede entre os 5 e 7 minutos, verifica-se que quanto maior a variação, maior a viscosidade (Gráfico 12). Estas relações estão de acordo com o esperado, uma vez que suspensões mais viscosas permitem que após a absorção da água (processo ocorrente durante a formação de parede) maior número de partículas se agreguem.

Neste parâmetro não se verifica nenhuma relação com a superfície específica, pH, grau de cristalinidade ou distribuição granulométrica, pelo que se depreende que a formação de parede está intimamente relacionada com as propriedades que determinam a viscosidade aparente.

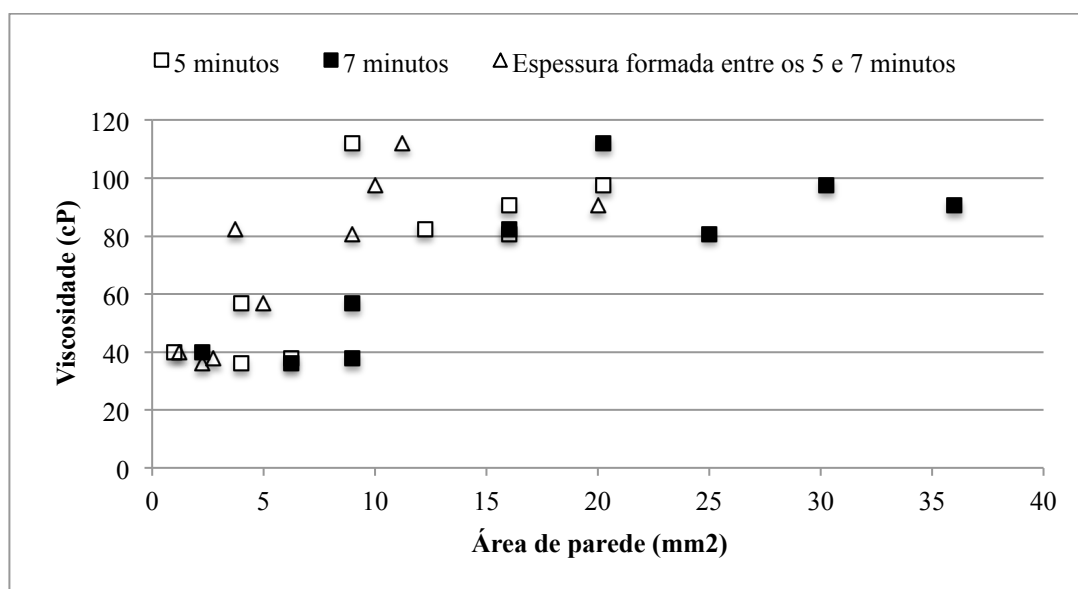


Gráfico 12: Correlação entre a área de parede formada aos 5, 7 e entre 5 e 7 minutos e a viscosidade aparente.

6.1.3 Propriedades Tecnológicas

Retração linear e resistência mecânica à flexão em seco

Os valores baixos de retração linear, exceptuando o valor de P3 refletem a composição mineralógica com ausência de minerais argilosos expansivos. No caso de P3, para a elevada retração em seco contribuirá a presença de haloisite, no entanto, este mineral também é identificado em P2 e a retração é baixa. Este aspecto pode dever-se à quantidade de haloisite presente em cada amostra, sendo mais representativo em P3.

Os valores de resistência mecânica à flexão (RMF) em seco são bastante inferiores a 30 kg.cm⁻², comportamento característico de argilas "magras" (Ferraz, 2004) sendo caracterizadas por baixa plasticidade e elevada porosidade.

P3 é a amostra que apresenta RMF mais elevada, para o que contribui a quantidade de partículas finas (<2 µm) presente (cerca de 25%) e consequentemente minerais argilosos.

A correlação entre retração e RMF em seco (Gráfico 13) é significativa (r = 0,75). Contudo, esta correlação é marcada essencialmente por P3 (elevada retração linear e elevada RMF). Se P3 não for considerada para a correlação, então esta deixa de existir (r = 0,12 para 8 amostras), o que mostra, de certa forma, uma correlação fictícia.

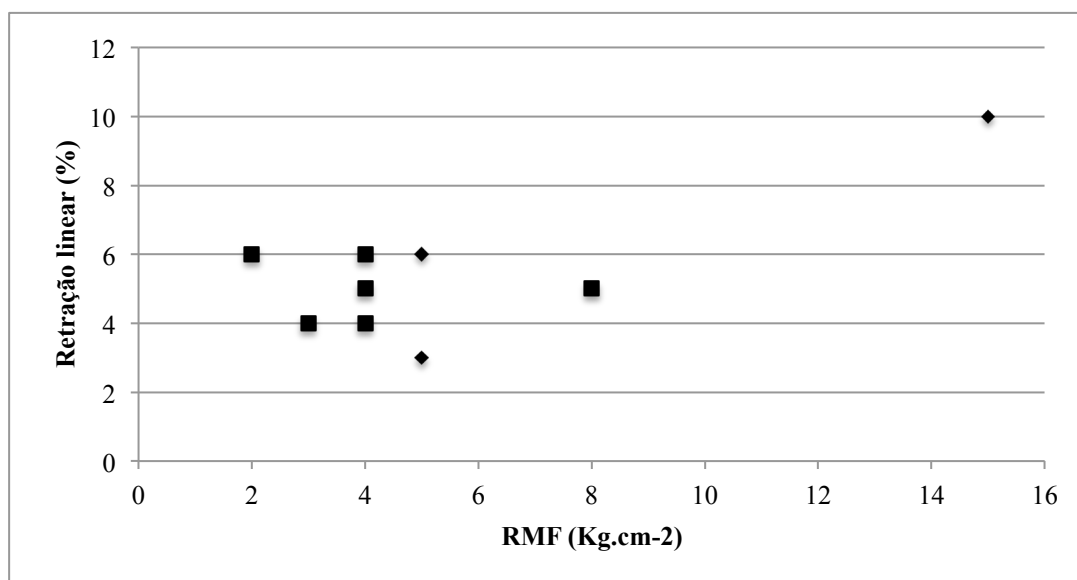


Gráfico 13: Correlação entre RMF e retração linear dos provetes após secagem.

Retração linear, resistência mecânica à flexão e absorção de água em cozido (950 °C, 1100 °C e 1200 °C)

Verifica-se que existe forte correlação entre a retração linear e RMF aos 950°C ($r = 0,82$) sendo a única temperatura onde tal ocorre. Isto pode indicar que naquela ordem de temperaturas ocorrem transformações nos minerais argilosos comuns a todas as amostras, que se refletem nestas propriedades.

Entre a retração e a absorção de água verifica-se que aos 1200 °C (Gráfico 14) há correlação negativa significativa ($r = -0,79$), pois quanto menos retrai o corpo, mais capacidade de absorção existe. Este comportamento permite alguma distinção entre idades, sendo as amostras do Pliocénico caracterizadas por retrações mais elevadas aos 1200 °C e absorção de água mais baixa, e as do Cretácico são caracterizadas pelo oposto.

A relação da absorção de água com a RMF mostra uma correlação negativa que aumenta com o aumento de temperatura ($r = -0,64$ aos 950 °C e $r = -0,90$ aos 1200 °C). Isto evidencia que quanto menor a absorção, maior a RMF, pois as transformações minerais que vão ocorrendo com formação de fase fluída permitem colmatação progressiva dos vazios e consequentemente densificação do material com o aumento da temperatura. Ainda em relação à absorção de água, o pequeno aumento verificado aos 1100 °C em C3 e C5 (Gráfico 7) indica que, àquela temperatura, as modificações minerais podem ter criado vazios, mas não houve condições para que uma fase líquida preenchesse esses espaços.

As amostras P1 e P3 são as que se destacam por terem uma evolução de RMF distinta das restantes, uma vez que aos 950 °C a RMF é elevada. Sendo duas das amostras com pior calibração infere-se que este é um dos principais fatores que está a influenciar a RMF, pois a má calibração poderá permitir uma melhor circulação da fase fluída e reajustamento de partículas e, ao mesmo tempo, facilitar as modificações minerais. No caso de P1 a predominância de quartzo favorece a formação de fase fluída mais precocemente, favorecendo o aumento de RMF.

Em C1 nota-se um aumento brusco da RMF entre os 1100 °C e 1200 °C, que se considera dever-se à predominância de minerais não argilosos (quartzo, óxidos e hidróxidos de ferro) sobre os argilosos e não à calibração, pois a calibração de C1 é razoável. Essa predominância de componentes que atuam como fundentes, pode explicar o aumento brusco de RMF.

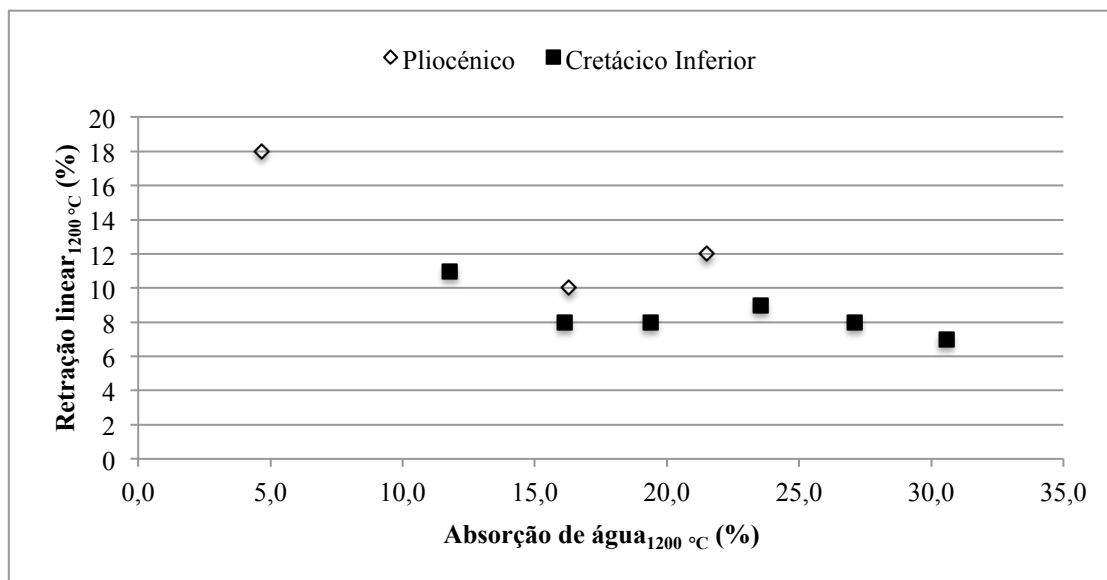


Gráfico 14: Correlação entre absorção de água e retração linear aos 1200 °C.

P1 além de mal calibrada também contém uma relação mineral semelhante a C1, no entanto, o aumento é menos acentuado e o comportamento entre as duas amostras a temperaturas baixas é diferente. O comportamento da retração linear e da absorção de água em ambas as amostras é próximo entre si, pelo que se infere que o comportamento diferenciado destas amostras com composição semelhante ao nível da sílica e alumina, se deve sobretudo, à presença de fundentes em C1 como revela o teor de Fe total (3,75 %) e também K₂O (2,04 %), sugerindo presença de ilite/mica e/ou feldspatos.

C5 e C6 são amostras com boa calibração e evidenciam as RMF aos 1200 °C mais baixas, assim como dos mais elevados valores de absorção de água (aos 1200 °C), sendo C2 uma amostra com características semelhantes. Estas três amostras além de bem calibradas, são das que têm menor quantidade de partículas <2 µm, o mineral predominante é a caulinite com o grau de cristalinidade mais elevado. Portanto, infere-se que estas três amostras possam ser as amostras mais caulíníticas, e portanto mais refratárias. Destas três amostras, C2 é que apresenta melhor RMF aos 1200 °C. Conclui-se que nestas amostras a fase fluída gerada terá sido incipiente, daí os valores obtidos para RMF e absorção de água.

P2 é uma amostra com má calibração, no entanto tem um comportamento em termos de RMF a 1200 °C e absorção de água equiparado com C2. A principal diferença é a elevada retração linear (12% aos 1200 °C), provavelmente devido à presença de maior teor em minerais argilosos entre os quais a haloisite. Esta é a amostra que apresenta maior PR (22,88 %). No entanto, na retração linear em seco não se nota efeito deste mineral, sendo o valor da retração em seco o mais baixo de todos.

Relativamente a C3 e C4 verifica-se que apesar de terem distribuições granulométricas distintas, têm composição química próxima, diferindo essencialmente no teor de Fe total (superior em C3), o que explicaria um comportamento tecnológico semelhante entre si. A má calibração de C3 permite que as modificações minerais sejam facilitadas e o Fe como fundente, favorecerão o aumento da RMF, enquanto que em C4, o baixo grau de cristalinidade da caulinite poderá contribuir para esse comportamento. Apenas se apontam estes fatores, pois não foi possível identificar outros que permitam uma melhor caracterização.

Finalmente, no que concerne às propriedades tecnológicas não é possível fazer grande distinção entre amostras do Pliocénico e do Cretácico.

6.2 Contexto geológico

O contexto geológico das amostras do Pliocénico é diferente do contexto das amostras do Cretácico. Pelas colunas litoestratigráficas essa diferença nota-se principalmente no carácter mais conglomerático e predominância de estratificação entrecruzada de base erosiva no Cretácico, indicando que os ambientes de deposição das amostras cretácicas seriam de maior energia que os ambientes de deposição das amostras pliocénicas.

As únicas amostras que representam níveis essencialmente silto-argilosos, quer por observações de campo, quer pelos dados laboratoriais, são C1 e C4, que contêm apenas cerca de 4% e 3% de partículas da dimensão das areias ($>63\ \mu\text{m}$), respetivamente. As restantes representam níveis arenosos ou areno-conglomeráticos.

A caulinite presente na maior parte das amostras é tanto sedimentar como neoformada, pois é frequente a presença de pseudomorfoses de feldspatos, os quais foram alterados para caulinite após sedimentação, provavelmente por processos diagenéticos e circulação de fluídos. Sendo assim, é normal que o grau de cristalinidade da caulinite seja superior nas amostras do Cretácico, pois são mais antigas e consequentemente estiveram sujeitas aos processos diagenéticos durante mais tempo. Contudo, C4 é neste aspeto anómala, pois o grau de cristalinidade é mais baixo que o verificado nas amostras pliocénicas.

O facto de C4 apresentar menor grau de cristalinidade pode dever-se, como já referido, a um defeito no plano $1\bar{1}\bar{1}$, pois este apresenta uma reflexão (após tratamento matemático) mais larga que as restantes reflexões, ou pode ser consequência das características da camada de onde foi recolhida. C4 é representativa de um nível silto-argiloso, portanto será bastante impermeável e consequentemente inibe a circulação de fluídos não favorecendo o aumento do grau de cristalinidade da caulinite.

As amostras P2 e P3 são de ambientes mais costeiros, respetivamente frente deltaica e laguna. O mineral haloisite apenas foi identificado nestas duas amostras, pelo que, além de ser indicador na distinção de idades, infere-se que a presença de haloisite possa também estar relacionada com o tipo de ambiente de deposição.

6.3 Comparação com caulinos comerciais

Todas as amostras foram retiradas de explorações ativas, umas são explorações de areia que podem ou não ter como subproduto o caulino, e outras o contrário.

Tenho em conta que se desconhecem estudos publicados que versem sobre os caulinos das zonas amostradas, realiza-se uma comparação entre alguns parâmetros analisados e os mesmo parâmetros de caulinos comerciais.

No Gráfico 15 compara-se teores em SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (esta soma corresponde ao vértice "% restantes") das amostras aqui estudadas, com os valores dos caulinos extraídos em várias regiões europeias.

Consegue-se perceber que as amostras analisadas são semelhantes aos caulinos de Lácio (Itália), sendo dos caulinos do diagrama mais ricos em SiO_2 e com menor teor em Al_2O_3 . As amostras que contêm maior teor em Fe_2O_3 e/ou TiO_2 projetam-se no limite da composição química dos caulinos de Lácio, sendo que apenas C1 se afasta ligeiramente desse campo, não tendo afinidade com outro qualquer campo.

Em relação aos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Gráfico 16) as amostras estudadas assemelham-se aos caulinos da região da Saxónia (Alemanha), no entanto mostram alguma dispersão, pois metade das amostras projetam-se no limite ou já fora do campo em questão. C1 e C5 são as amostras que mais se afastam, devido essencialmente aos respetivos teores de Fe_2O_3 : C1 é a amostra com maior teor em Fe_2O_3 (sendo a única que apresenta cores avermelhadas após cozeduras) e C5 a que contém teor mais baixo.

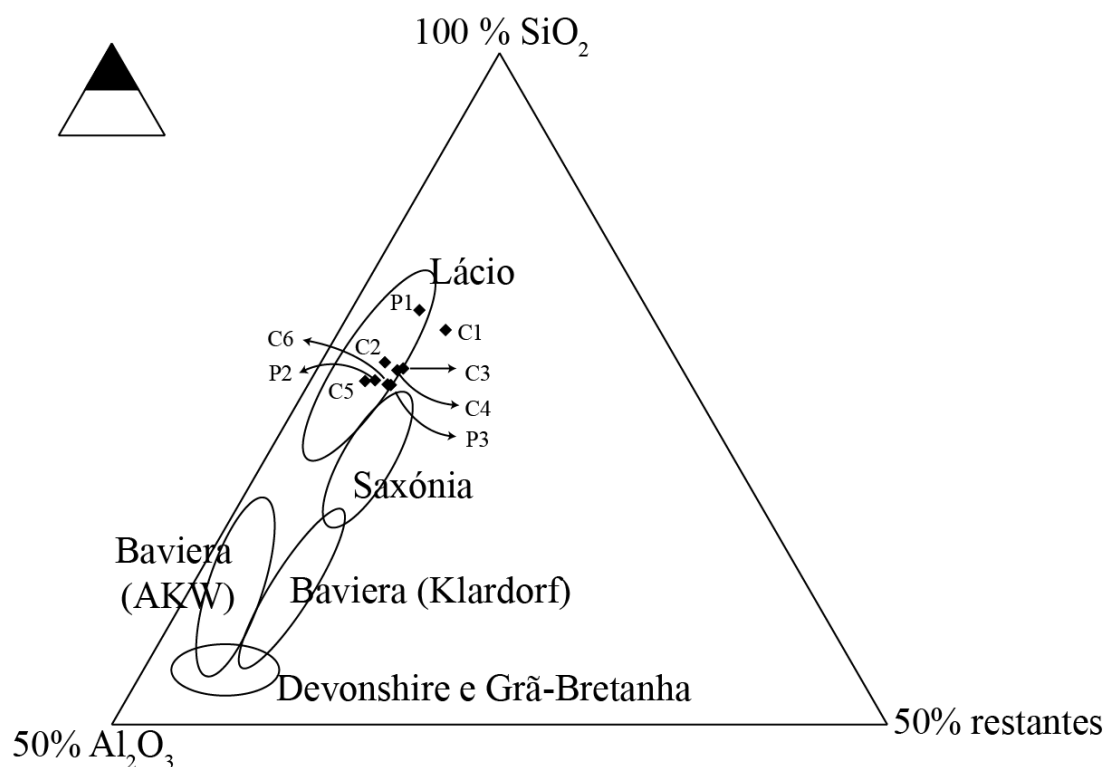


Gráfico 15: Gráfico ternário com a relação entre teores de SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2$. O último conjunto é representado no vértice "50% restantes". Adaptado de Ligas *et al* (1997).

Verifica-se alguma dispersão entre os valores de resistência mecânica à flexão (RMF) em seco e o teor em Al_2O_3 relativamente a caulinos comerciais (Gráfico 17), sendo que as amostras têm, em geral, RMF em seco inferiores às típicas dos caulinos de Lácio e Saxónia, mas teores em Al_2O_3 semelhantes.

Comparando a retração linear e a absorção de água dos corpos cozidos às diferentes temperaturas (Gráfico 18), verifica-se que, apesar de alguma dispersão, as amostras estudadas são semelhantes aos caulinos comercializados em Itália.

Em suma, praticamente todas as amostras apresentam características semelhantes a caulinos explorados na Europa excetuando C1 (que em rigor, devido à cor não pode ser considerado um caulino). Verifica-se uma aproximação aos caulinos de Lácio sobretudo, e da Saxónia e um afastamento dos caulinos ingleses, mais aluminosos e menos siliciosos

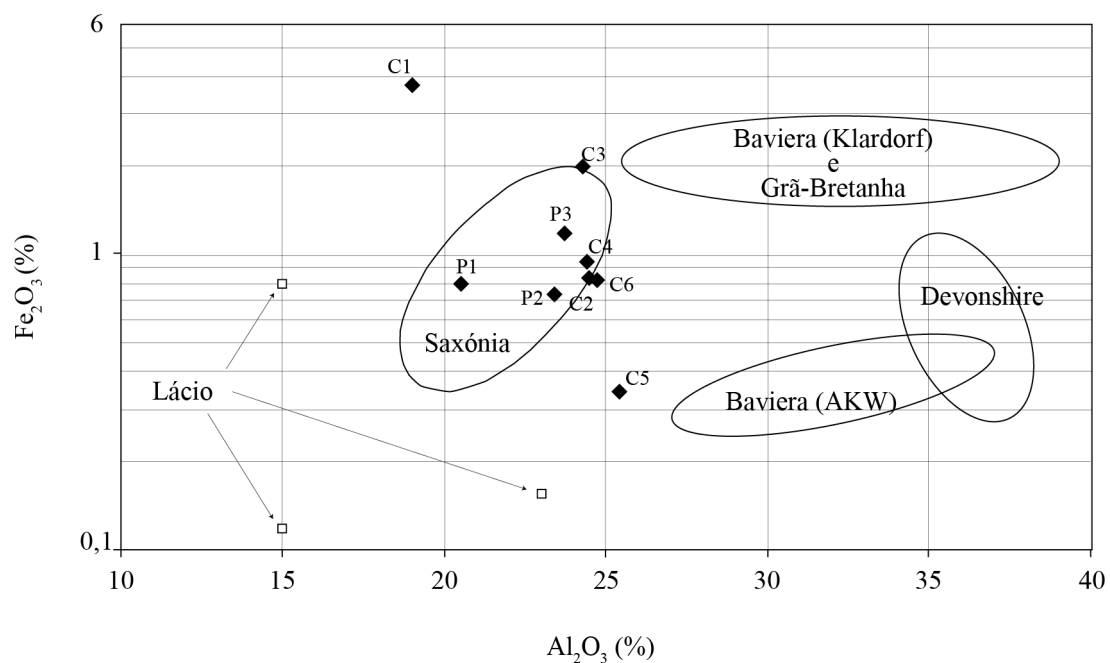


Gráfico 16: Comparação dos teores em Fe_2O_3 e Al_2O_3 entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas *et al* (1997).

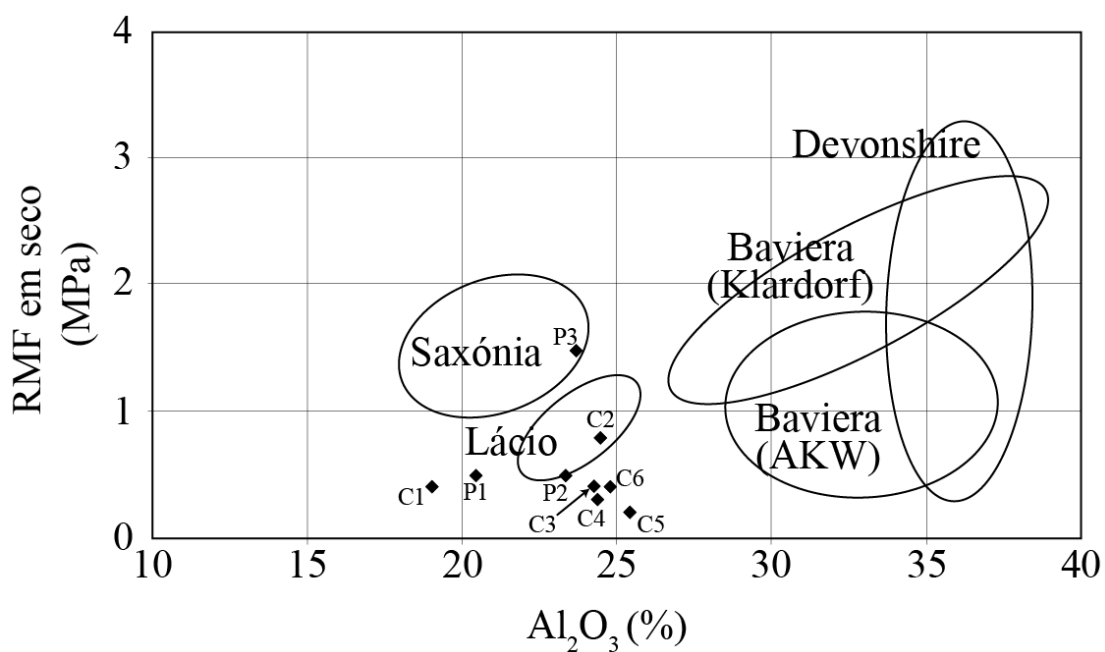


Gráfico 17: Comparação do teor em Al_2O_3 os valores da resistência mecânica à flexão (RMF) em seco entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas *et al* (1997).

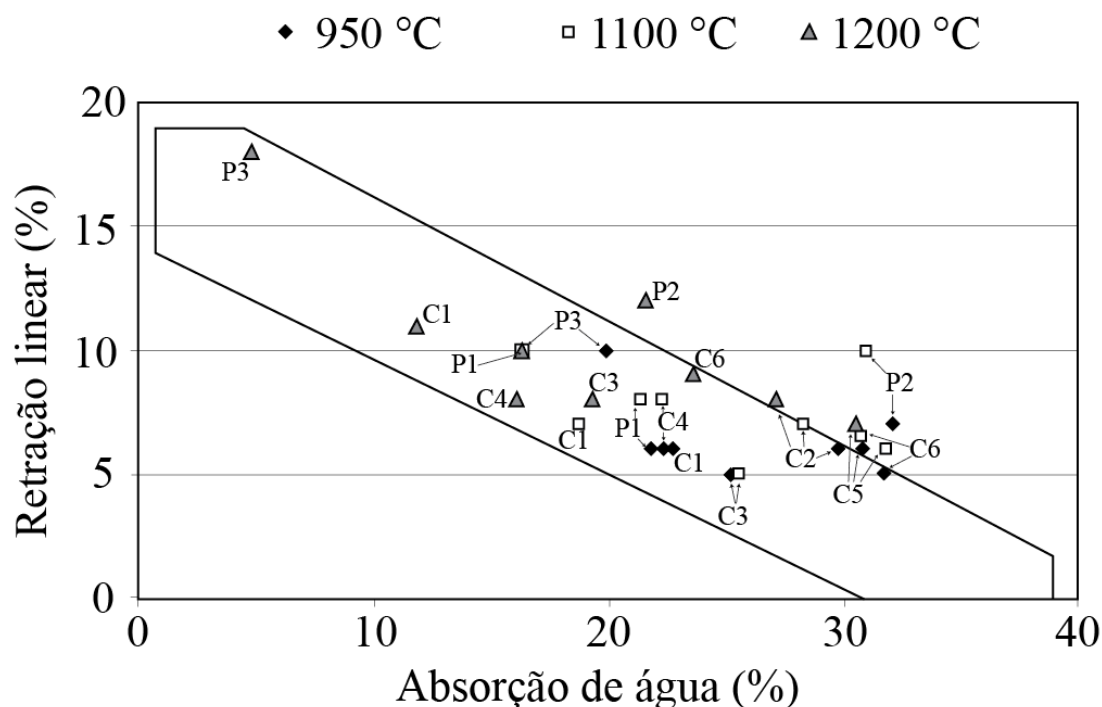


Gráfico 18: Comparação dos valores de absorção de água e retração linear entre as amostras estudadas e dados de caulinos comercializados. Adaptado de Ligas *et al* (1997).

6.4 Aplicação cerâmica dos caulinos ensaiados

Face ao conjunto de características e propriedades reveladas pelas amostras ensaiadas, na globalidade, as matéria-prima exibem características adequadas para segmentos cerâmicos, designadamente de "pasta branca", de exigência intermédia, os quais constituem os segmentos de consumo mais relevante para esta tipologia de matéria-prima. Este material deverá ser utilizado na lotação com outras matérias-primas, de forma a atingir os resultados pretendidos nos produtos cerâmicos, nomeadamente a tonalidade clara após cozedura. Os segmentos cerâmicos onde esta matéria-prima lotada poderá ser utilizada vão desde a cerâmica de construção (telha e tijolo face à vista claros) até à cerâmica de acabamento, no sector do pavimento e revestimento, em especial o grés e o porcelanato, com maior valor acrescentado para estes últimos.

Excluindo a amostra C1 que é uma argila comum, os caulinos ensaiados quanto à composição química são em geral deficientes em alumina, por vezes excessivamente siliciosos (P1), carecendo de correção. O mesmo acontece quanto ao teor de Fe total e titânio tendo como finalidade de aplicação o porcelanato, concluindo-se que apenas as amostras P2, C2 e C5 não revelam valores penalizantes. No que respeita aos alcalis os valores obtidos enquadram-se num leque variado de aplicações.

Os valores obtidos relativamente às propriedades tecnológicas após cozedura não puderam ser conclusivos dado a temperatura não ter sido suficiente para se constituir um fluxo vítreo adequado. Encontram-se nesta situação sobretudo as amostras P2, C2, C5 e C6 que revelam os valores de RMF e absorção de água, respetivamente mais baixos e mais altos.

Capítulo 7 - Conclusões

Em geral os o rendimento dos caulinos de idade pliocénica é menor que os de idade cretácica, apresentando os últimos frequentemente melhores valores no que respeita a propriedades tecnológicas.

Dos dados de laboratório obtidos neste estudo, os únicos parâmetros que permitem fazer alguma distinção entre as amostras do Pliocénico e as do Cretácico são o grau de cristalinidade da caulinite e a mineralogia, nomeadamente no que refere à haloisite. Em todos os restantes ensaios realizados não se conseguiram obter comportamentos claramente distintivos entre as amostras do Cretácico e as do Pliocénico. Mesmo nos parâmetros citados existem exceções: P1 não tem haloisite e C4 tem o menor grau de cristalinidade.

A haloisite, além da distinção entre amostras de idades diferentes, poderá também ser indicadora do ambiente de deposição, uma que vez que P2 e P3 são as únicas amostras de sequências sedimentares costeiras (frente deltaica e laguna).

No campo verificou-se a presença de pseudomorfoses de feldspatos, ou seja, estão alterados *in situ* para caulinite. Isto significa que existe tanto caulinite sedimentar resultante de alteração dos feldspatos na fonte, como caulinite neoformada, denotando o carácter misto desta tipologia de depósito de caulino. Apesar da alteração dos grãos de feldspatos *in situ* não ter sido identificada em todos os locais amostrados, pode-se inferir que, pelo menos nas formações do Cretácico, mais antigas, o fenómeno se processará como consequência da circulação de fluídos promovendo um melhor grau de cristalinidade da caulinite nestes sedimentos.

Relativamente ao pH, as amostras têm valores um pouco superiores aos esperados em caulinos, no entanto, há trabalhos (Gomes *et al.*, 1994) que referem valores de pH da mesma ordem, cuja fonte de sedimentos são rochas máficas, podendo ocorrer o mesmo para as amostras analisadas, apesar de não existir estudos de proveniência. Além do pH, a viscosidade mínima aparente também não se comporta como esperado, no entanto, para este caso, apenas se pode inferir que poderá estar relacionado com o tipo de catiões presentes na suspensão aquosa.

Os materiais ensaiados após cozedura mostram ser muito refratários, pois aos 1200 °C o valor de absorção de água é elevado em praticamente todas as amostras, não se verificaram indícios de vitrificação em nenhum dos provetes a esta temperatura e, para as amostras mais caulínicas, sobretudo C5 e C6 a temperatura de cozedura não foi suficientemente elevada para que esta se processasse até o material atingir os valores adequados nas propriedades tecnológicas.

Por último, as amostras estudadas têm propriedades semelhantes às de outros caulinos comerciais, sendo C1 a única que não corresponde a um caulino, pois devido ao seu elevado teor em Fe₂O₃ adquire cor e fica mais escura à medida que a temperatura de cozedura aumenta. Apesar de corresponder a uma argila comum, tem aplicação cerâmica, podendo ser incorporada em pastas para cerâmica vermelha, nomeadamente de construção. As matérias-primas representadas pelas restantes amostras, depois de lotadas têm utilização em segmentos desde a cerâmica de construção (telha e tijolo face à vista claros) até à cerâmica de acabamento, no sector do pavimento e revestimento, em especial o grés e o porcelanato, com maior valor acrescentado para estes últimos.

No final deste trabalho ficou claro que, para se conseguir conhecer melhor este recurso, ainda falta um longo caminho. Em Portugal, a maior parte dos estudos sobre caulinos foi, e é, realizado aos caulinos residuais (norte de Portugal), portanto caulinos sedimentares como os deste estudo não foram tão intensamente analisados. Também em termos de caracterização laboratorial, alguns ensaios não foram aqui implementados e são importantes para a caracterização global dos materiais. Assim, no capítulo seguinte sugerem-se alguns pontos a analisar em trabalhos futuros.

Trabalhos futuros

De forma a se conseguir perceber quais os fatores que influenciam as propriedades tecnológicas dos caulinos do Cretácico e do Pliocénico, e de que forma estão relacionados com as características geológicas, como a idade, tipo de sedimentação, efeitos da diagénese e a influência da fonte de sedimento, é necessário um estudo mais pormenorizado, de cada formação.

Assim, sugerem-se estudos com os seguintes objectivos:

1. maior densidade de amostragem por idade e local, de forma a se caracterizar devidamente o recurso em cada exploração, tendo em vista uma caracterização do caulino por formação e consequentemente por idade, permitindo também encontrar propriedades que distingam idades, complementando as identificadas neste estudo;
2. verificar qual a causa das relações não esperadas entre pH e viscosidade aparente, bem como identificar qual o motivo, ao certo, do baixo grau de cristalinidade de C4;
3. realizar análises químicas incluindo os elementos do grupo das terras raras para que se consiga iniciar estudos sobre a proveniência e assim investigar relações desta com as propriedades do caulino;
4. analisar a formação de haloisite e verificar se esta reflete o ambiente de deposição ou se está relacionada apenas com a idade;
5. realizar alguma investigação de modo a poder-se comparar o contexto geológico dos caulinos portugueses com o contexto de Lácio e Saxónia, no sentido de se perceber se as semelhanças se devem a ambientes de formação/sedimentação análogos ou outro fator.

Bibliografia

- Aparicio, P., & Galán, E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, 47 (1), 12-27.
- Aparicio, P., Ferrel, R., & Galán, E. (2000). Aplicación de la modelización matemática a los diagramas de DRX de la caolinita para mejorar el cálculo de "índices de cristalinidad". In J. Zapatero Arenzana, A. Ramirez del Valle, & M. Moya García (Edits.), *Integración Ciencia-Tecnología de las arcillas en el conteto tecnológico-social del nuevo milénio* (pp. 21-29). Sociedad Española de Arcillas.
- Aparicio, P., Galán, E., & Ferrel, R. (2006). A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay minerals* (41), 811-817.
- Barbosa, B. P. (1982). Argilas especiais de Barracão - Pombal. Prospecção, sondagens e cálculo de reservas. *Estudos, Notas e Trabalhos*, V. XXV (Fasc. 3-4), pp. 193 - 212.
- Bloodworth, A., Highley, D., & Mitchell, C. (1993). *Industrial Minerals Laboratory Manual. KAOLIN*. British Geological Survey, Mineralogy and Petroogy Group. British Geological Survey.
- Camarate França, J., Zbyszewski, G., Veiga Ferreira, O., Matos, M., Carreira de Deus, P., Rodrigues, L., et al. (1962). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, Folha 30 - D (Alenquer)*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Chmielová, M., & Weiss, Z. (2002). Determination od structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. *Applied Clay Science* (22), 65-74.
- Cravero, F., Gonzalez, I., Galan, E., & Dominguez, E. (1997). Geology, mineralogy, origin and possible applications of some Argentinian kaolins in the Neuquen basin. *Applied Clay Science* (12), 27-42.
- Dinis, J. L. (2001). Definição da Formação da Figueira da Foz - Aptiano a Cenomaniano do sector central da margem oeste ibérica. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro* (t. 88), pp. 127-160.
- Dinis, J., Rey, J., Cunha, P., Callapez, P., & Pena dos Reis, R. (2008). Stratigraphy and allogenic controls of the western Portugal Cretaceous: an updated synthesis. *Cretaceous Research* (29), 772-780.
- Dondi, M., Iglesias, C., Dominguez, E., Guarini, G., & Raimondo, M. (2008). The effect of kaolin properties on their behavior in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science* (40), 143-158.
- Ferraz, E. J. (2004). *Caulinos de Alvarães: propriedades e aplciações cerâmicas*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro.
- Galopim de Carvalho, A. (2005). *Geologia Sedimentar. Vol II - Sedimentologia* (nº 24 004 ed., Vol. 2). (Â. Editora, Ed.)
- Gomes, C. F. (2002). *Argilas. Aplicações na indústria*. Aveiro.
- Gomes, C. F. (1988). *Argilas. O que são e para que servem*. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, C., Velho, J., & Guimarães, F. (1994). Kaolin deposit of Mevaiela (Angola), alteration product of anorthosite: assessment of kaolin potentialities for applications in paper. *Applied Clay Science* (9), 97-106.
- Gori, U. (Octobre de 1994). The pH influence on the index properties of clays. *Bulletin of the International Association og Engineering Geology* (50), pp. 37-42.
- Guggenheim, S., Bain, D., Bergaya, F., Brigatti, M., Drits, V., Eberl, D., et al. (2002). Reporto of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA). Nomenclature Committee for

- 2001: Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the "Crystallinity Index". *Clay minerals* (37), 389-393.
- Heimann, R. (2010). *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. WILEY-VCH.
- Hinckley, D. N. (1962). Variability in "cryatallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plains of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals* , 11 (1), 229-235.
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A. C., et al. (2013). A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, & J. C. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal* (Vol. 2, pp. 195-347). Lisboa: Escolar Editora.
- Ligas, P., Uras, I., Dondi, M., & Marsigli, M. (1997). Kaolinitic materials from Romana (north-west Sardinia, Italy) and their ceramic properties. *Applied Clay Science* (12), 145-163.
- Lisboa, J. (2009). *Matérias-primas da Plataforma de Mondego para Cerâmica*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro.
- Lisboa, J. V. (2009). *Matérias-primas da Plataforma do Mondego para cerâmica*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro.
- Manuppella, G., Rey, J., Barbosa, B., & Machado, S. (2005). *Carta Geológica da Área Metropolitana de Lisboa 1: 50 000, Folha 30 - B (Bombarral)*. Protocolo de Colaboração para o Desenvolvimento da Cartografia Geológica na Área Metropolitana de Lisboa. Lisboa: IGM, INETI, UNL.
- Manuppella, G., Rey, J., Rodrigues, A., Bartolomeu, A., Ramalho, M., Leinfelder, R., et al. (1996). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, Folha 30 - A (Lourinhã)*. Instituto Geológico e Mineiro.
- Manuppella, G., Rodrigues, A., Oliveira, J., & Carreira de Deus, P. (1974). *Carta Geológica de Portugal 1:50 000, Folha 23 - A (Pombal)*. Serviços Geológicos de Portugal. Serviços Geológicos de Portugal.
- Matias, R., & Pacheco, F. (1998). Aproveitamento Cerâmico do Caulino de Albergaria-dos-Doze. *Ciência da Terra* (pp. F58 - F61). Universidade Nova de Lisboa.
- Matias, R., Oliveira, A., Grade, J., & Pacheco, F. (2003). Aproveitamento industrial das areias pliocénicas da região da Pêga (Bidoeira de Cima, Leiria). *Ciências da Terra (UNL)* , F94-F97.
- Matos, R., Matos, M., Telo, J., Carreira de Deus, P., Oliveira, J., Rodrigues, L., et al. (1954). *Carta Geológica à escala 1:50 000, Folha 30 - C (Torres Vedras)*. Serviços Geológicos de Portugal.
- McLane, M. (1995). *Sedimentology*. Oxford University Press.
- Mineral Powder Diffraction File - Data Book*. (1980). USA: JCPDS - International Centre for Diffraction Data.
- Moura, A., & Grade, J. (1982). Argilas especiais dos jazigos de Pombal e Barracão. Química, mineralogia e tecnologia. *Estudos, Notas e Trabalhos* , v. XXV (Fasc. 3-4), pp. 213-221.
- Munsell. (1998). *Revised Washable of the Soil Color Charts*. GretagMacbeth.
- Oertel, G., Freire de Andrade, C., Zbyszewski, G., Veiga Ferreira, O., Matos, R., Matos, M., et al. (1960). *Carta Geológica de Portugal 1:50 000, Folha 26 - C (Peniche)*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Pacheco, F., & Matias, R. (2003). Caracterização tecnológica preliminar da fração <63 µm duma unidade arenosa do Complexo do Barracão a Norte da falha da Roussa (Pombal). *Ciências da Terra* , pp. F117-F120.
- Pais, J., Cunha, P., Legoinha, P., Dias, R., Pereira, D., & Ramos, A. (2013). Cenozóico da Bacia do Douro (sector ocidental), Mondego, Baixo Tejo e Alvalade. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, & J. C. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal* (Vol. 2, pp. 461-532). Portugal: Escolar Editora.

- Plançon, A., & Zacharie, C. (1990). An Expert System for the structural characterization of kaolinites. *Clay Minerals* (25), 249-260.
- PROINDEP SERV. S.R.L. (2008?). *QtiPlot - Downloads*. Obtido em January de 2015, de QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation: <http://www.qtiplot.com/index.html>
- Rey, J. (1993). Les unités lithostratigraphiques du groupe de Torres Vedras (Estremadura, Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, t. 79, pp. 75-85.
- Rietveld, H. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Applied Crystallography* (2), 65-71.
- Rocha, F. J. (1993). *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro.
- Ruan, C.-D., & Ward, C. (2002). Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Tietveld methods. *Applied Clay Science* (21), 227-240.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. United States Geological Survey. USGS.
- Siddiqui, M. A., Ahmed, Z., & Saleemi, A. A. (2005). Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses. *Applied Clay Science* (29), 55-72.
- Sridharan, A., Rao, S., & Murthy, N. (1988). Liquid limit of kaolinitic soils. *Géotechnique*, 38 (2), 191-198.
- Teixeira, C., Camarate França, J., Zbyszewski, G., V. Ferreira, O., Matos, M., Oliveira, J., et al. (1966). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, Folha 23 - C (Leiria)*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay mineralogy*. (E. G. Lelotte, Ed.) Belgique.
- Velho, J. L. (2005). *MINERALOGIA INDUSTRIAL. Principios e Aplicações*. Lisboa, Porto e Coimbra: Lidel - Edições Técnicas, Lda.
- Weisstein, E. W. (1999-2015). *Lorentzian Function: Mathworld*. (E. W. Weisstein, Produtor, & Wolfram Research, Inc.) Obtido em 2 de 2015, de Mathworld: <http://mathworld.wolfram.com/LorentzianFunction.html>
- Zbyszewski, G., & Moitinho de Almeida, F. (1960). *Notícia Explicativa da Folha 26-D (Caldas da Rainha) da Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Zbyszewski, G., Camarate França, J., Veiga Ferreira, O., Rodrigues, L., Rodrigues, A., & Manuppella, G. (1965). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, Folha 30 - B (Bombarral)*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Zbyszewski, G., Matos, R., Matos, M., Carreira de Deus, P., Oliveira, J., Rodrigues, L., et al. (1959). *Carta Geológica de Portugal 1:50 000, Folha 26 - D (Caldas da Rainha)*. Serviços Geológicos de Portugal.

Anexos

Anexos I

Anexo I.1 - Tabela com as descrições referidas em Rey (1993) que permitiram identificar a Formação cretácica da Zona B.

	VALE DE LOBOS	LUGAR D'ALÉM	FONTE GRADA
Espessura	30 a 40 metros (60 m Galiota)	18 m (3 na Galiota)	40 metros
Descrição	Arenitos brancos, cauliniticos, finos a grosseiros, com seixos dispersos em lenticulas de bases erosivas e estratificações internas entrecruzadas, associadas a argilas linhitosas e a siltes e argilas cinzentas, rosas ou azuis. Planos de estratificação 20°.	O limite inferior é uma crosta ferruginosa entre os arenitos do topo da Form. Santa Susana e um conjunto argilo-siltoso de tonalidade clara. Siltes argilosos ou areníticos, micáceos, com superfícies oxidadas, intercalados com arenitos.	Arenitos finos a grosseiros e conglomeráticos de tonalidades diversas, e argilas.
Cores	Areia: Branca Siltes e argilas: cinzentas, rosas ou azuis.	Areia: amarelos ou ocre. Siltes: esbranquiçados, cinzentos ou rosados.	Areia: brancos, cinza, amarelos, violeta claro ou azulados Argilas: brancas, violáceas
Fração Seixos	Quartzo (40 a 70%) Quartzito (30 a 5%) Feldspatos (10 a 5%)	-	Quartzo (90%) Quartzito, Pegmatito, feldspatos e xisto. 15 a 20% de liditos na Galiota
Fração Areia	Ricos em quartzo e moscovite. Feldspatos mais alterados que em Serreira. Geralmente bem <i>classificada</i> e lavada.	-	Ricos em feldspatos fracamente alterados e angulosos (10%). Estratificações internas entrecruzadas (14 a 24°).
Grãos de Quartzo	80 a 90% são rolados e baços 5% cariados	-	50 a 80% são não rolados a brilhantes. 20 a 50% são baços e picotados.
Fração Siltes	-	Ver descrição.	-
Fração Argila	Caulinite predominante. Pouca argila (bem lavado).	-	Caulinite com fração notável de ilite.
Organização sequencial	Sequencias positivas de 3 metros. Algumas podem estar fortemente truncadas e os arenitos terem espessuras de 10 metros.	Camadas (<i>bancs</i>) horizontais com laminações horizontais ou com estratificações internas oblíquas planas.	Os arenitos e conglomerados dispõem-se em lenticulas de bases erosivas. 6 a 10 sequencias positivas, frequentemente truncadas no topo, com espessuras de 2 a 5 metros.
Variações laterais	Na Galiota existem liditos e quartzitos	Fácies dominante corresponde a siltes micáceos cinza-claro, com plaquetas ferruginosas. Não se percebe se existe na Galiota ou não.	Na galiota a natureza dos seixos é de 15 a 20% de liditos (Arenitos negros) e o rolamento dos seixos é maior.
Aspecto geral (coluna)	Arenoso.	São reconhecidas duas sequências: uma siltítica com um intervalo transgressivo e prisma de alto nível marinho; outra de base de nível.	Sequência Virtual: arenitos grosseiros e conglomeráticos com estratificações entrecruzadas; arenitos finos com estratificações horizontais, e argilas descoloradas, no topo Tem sucessivas camadas argilosas.

Anexo II.1 – Dimensões dos crivos do analisador de partículas *MALVERN Instruments*.

Tabela com as dimensões de todos os crivos utilizados na análise granulométrica e respetiva classificação dimensional. Dimensões em μm por ordem decrescente e as casas decimais são as do ficheiro criado pelo programa de computador. Apesar de estarem representadas as dimensões de areia e argila $<0,2 \mu\text{m}$, estas não continham praticamente informação; as partículas tinham sido previamente separadas via húmida num crivo de $45 \mu\text{m}$ e as de dimensões muito pequena ($<2 \mu\text{m}$ – colóides) praticamente não foram detetadas.

<i>Areia</i>		<i>Silte</i>		<i>Argila</i>	
2000	200	56,367659	17,825019	1,782502	0,17825
1782,501876	178,250188	50,237729	15,886565	1,588656	0,158866
1588,656469	158,865647	44,774423	14,158916	1,415892	0,141589
1415,891569	141,589157	39,905246	12,619147	1,261915	0,126191
1261,914689	126,191469	35,565588	11,246826	1,124683	0,112468
1124,68265	112,468265	31,697864	10,023745	1,002374	0,100237
1002,374467	100,237447	28,250751	8,933672	0,893367	0,089337
893,367184	89,336718	25,178508	7,962143	0,796214	0,079621
796,214341	79,621434	22,440369	7,096268	0,709627	0,070963
709,626778	70,962678	20	6,324555	0,632456	0,063246
632,455532	63,245553		5,636766	0,563677	0,056368
563,676586			5,023773	0,502377	0,050238
502,377286			4,477442	0,447744	0,044774
447,744228			3,990525	0,399052	0,039905
399,052463			3,556559	0,355656	0,035566
355,655882			3,169786	0,316979	0,031698
316,978638			2,825075	0,282508	0,028251
282,507509			2,517851	0,251785	0,025179
251,785082			2,244037	0,224404	0,02244
224,403691			2	0,2	0,02

Anexo II.2 – Procedimentos da preparação das amostras**Material:**

- 4 folhas limpas
- espátula
- Balança
- Vareta de vidro
- Crivos de malha igual a $45 \mu\text{m}$ ou a $63 \mu\text{m}$ (este último para análise de rendimento)
- Balde
- Água corrente e esguicho
- Quarteador de líquidos
- 3 copos de vidro com capacidade para pelo menos 150 mL
- 1 ou 2 copos com capacidade para 2 L
- Mangueira pequena
- Estufa a 45°C
- Provetes para centrífugadora

Procedimento:

1. Faz-se uma ligeira sobreposição das 4 folhas, coloca-se a amostra integral em cima e com a espátula divide-se em quatro.
2. Dois quadrantes de uma das diagonais são colocados no saco de onde se tirou a amostra integral, e os outros dois (que formam a outra diagonal) são novamente quarteados.
3. Faz-se as operações 1 e 2 tantas vezes quantas necessárias, até se atingir aproximadamente 100 g para quartear.
4. Tara-se e referencia-se um copo de vidro, coloca-se a amostra quarteada (100 g) e volta-se a pesar. A parte da amostra não utilizada é guardada.
5. Coloca-se o copo com amostra em estufa a aproximadamente 45 °C durante 2 a 3 dias, para secar.
6. Após esse tempo, retira-se a amostra, deixa-se arrefecer até temperatura ambiente e pesa-se. Este peso é o peso a considerar para posteriormente determinar o rendimento, uma vez que a amostra está seca.
7. Depois de pesar, introduz-se água até ficar ± 1 cm acima da amostra, mexe-se com vareta de vidro, e coloca-se mais um pouco de água. A amostra tem que ficar de molho de um dia para outro para desagregar melhor.
8. Uma vez a amostra totalmente desagregada, prepara-se o crivo em cima do balde e coloca-se, paulatinamente, amostra para o crivo. À medida que vamos colocando amostra, com a ajuda do esquiço ou da torneira aberta, de modo a cair apenas um fio de água, mexe-se a amostra no crivo para ajudar o material inferior a 45 μm passar pelo crivo. Esta operação faz-se até a água que passa estar limpa (significa que não há mais material inferior a 45 μm para passar).
9. A parte que fica retida no crivo é colocada de novo no copo e levada para estufa a 105 °C para secar.
10. A parte que passa pelo crivo é colocada em copo com capacidade para 2L e deixada decantar pelo menos 1 dia. Ao fim desse dia, se se conseguir ver claramente o material sedimentado no fundo do copo, retira-se a água em excesso com a mangueira pequena.
11. Após tirar excesso de água, introduz-se a amostra no quarteador de líquidos que contém 16 copos, dividindo-se a amostra em 16 partes.
12. Retiram-se dois copos do quarteador e coloca-se a amostra nos dois copos de vidro que serão utilizados para a granulometria de finos.
13. Retiram-se outros dois copos do quarteador e colocam-se nos tubos para a centrífuga, que serão utilizados na DRX.
14. A amostra que está nos restantes 12 copos, é colocada de novo no copo de 2L, seca e guardada.

Anexo II.3 – Procedimentos da granulometria de finos

Material:

- Analisador de partículas Malvern *Instruments* e respetivos componentes
- Computador com programa de leitura do granulómetro
- Ultrassons
- Hexametáfosfato de sódio
- Água desionizada
- Copos de vidro com a amostra quarteada ($<63 \mu\text{m}$)
- 2 esguichos
- 2 copos de vidros com capacidade para 1L
- 1 funil de vidro.

Procedimentos:

1. Ligar o computador e granulómetro
2. Encher um dos copos de 1 L com aproximadamente 800 mL de água destilada e colocar no apropriado do MALVERN.
3. Preparar o MALVERN para a leitura, ajustando e calibrando a intensidade do feixe (75% a 77%) e os limites de obscuração (5% e 10%).
4. Colocar cerca de 1 mL de hexametáfostafato de sódio em cada copo com amostra e colocar no ultrassons durante 1 a 2 minutos.
5. Deitar a amostra de um dos copos, para o copo de 1L com a ajuda do funil.
6. Após introduzir a amostra no MALVERN, verificar os limites de obscuração:
 - caso ultrapasse 10%, deve-se retirar amostra com ajuda do esguicho e adicionar água destilada (com o outro esguicho) até ficar dentro dos limites;
 - caso não atinja o limite mínimo, tem que se colocar a amostra contida no outro copo e se, mesmo assim não for suficiente, tem que se repetir as operações da preparação das amostras (Anexo II.2);
 - caso esteja dentro dos limites, basta realizar a leitura e guardar os dados. No final de todas as amostras lidas, exportam-se os dados.

Anexo II.4 – Procedimentos de preparação das amostra para a DRX

Fração 63 < μm < 45

Material:

- Copo de 2L com amostra (ponto 14 do Anexo II.2)
- Crivo de malha igual a 45 μm
- Balde
- Vareta de vidro
- Água corrente e esguicho
- 1 copo de vidro com capacidade para pelo menos 150 mL
- Estufa a 45 °C
- Porta amostra para levar à difração de raios-X
- Pedaco de papel limpo
- Lâmina com uma face rugosa
- Fita cola
- Difractómetro Philips PW 1830 generator com ampola de cobre e respetivos componentes
- Programa de aquisição de dados Philips X'Pert.

Procedimentos:

1. Monta-se o crivo em cima do balde e faz-se passar a amostra pelo crivo, tal qual o ponto 8 do procedimento 1.
2. O que fica retido no crivo é colocado no copo de vidro, devidamente referenciado, e deixado a secar em estufa a 45 °C, até a amostra ficar seca.
3. O que passou pelo crivo volta a ser guardado no copo de 2L.
4. O copo colocado na estufa é retirado, quando se verifica que a amostra está seca, deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e desagrega-se com a ajuda da vareta de vidro.
5. Junta-se o porta-amostra e a lâmina, com a face rugosa voltada para dentro do porta-amostras, fixa-se com fita-cola e com o apoio do pedaco de papel (servindo de funil) deita-se a amostra contida no copo para dentro do porta-amostras, até ficar pelo menos meio-cheio.
6. Bate-se com o fundo do porta-amostras na mesa, de forma a compactar o material o melhor possível.

7. Depois de bem compactado, retira-se a fita-cola e depois a lâmina cuidadosamente, para não fazer deslizar a lâmina sobre a amostra (caso acontecer tem que se repetir tudo novamente).
8. Coloca-se o porta-amostras no difractor e realiza-se a leitura entre 2° e 70° , do ângulo θ , com uma velocidade de varrimento de 1° por segundo (1°s^{-1}).

Fração <45 μm

Material:

- Copo de 2L com amostra (ponto 3 do procedimento 3, da fração $63 < \mu\text{m} < 45$)
- Provete com capacidade para 1L
- Agitador metálico
- Pompete
- Pipeta com capacidade de 25 mL
- 1 lâmina para DRX
- Mangueira pequena
- Difractor Philips PW 1830 generator com ampola de cobre e respetivos componentes
- Programa de aquisição de dados Philips X'Pert
- Estufa a 45°C .

Procedimentos:

1. O copo com amostra que passou no crivo de $45 \mu\text{m}$, caso tenha mais que 1L, é deixado a decantar, até que se consiga ver claramente o sedimento depositado no fundo, e nessa altura retira-se a água em excesso.
2. Tira-se o ar da pompete e coloca-se a pompete na pipeta.
3. Quando o copo não tem mais que 1L de material, é colocado dentro da provete e a amostra é agitada com a ajuda do agitador metálico.
4. Imediatamente após agitar a amostra, introduz-se a pipeta e retira-se amostra ao longo da coluna de material.
5. Coloca-se a amostra, que está dentro da pipeta, em cima da lâmina, deixa-se decantar e secar. A amostra que ficou dentro da provete é novamente colocada no copo de 2L e deixada a secar na estufa a 45°C , para no final guardar.
6. Quando a lâmina está seca, é colocada dentro do difractor, e faz-se a leitura com um varrimento de 1° por segundo, entre 2° e 70° do ângulo θ .

Fração <2 μm (normal)

Material:

- Provete com amostra (ponto 13 do procedimento 1)
- Centrifugadora Heraeus Sepatech MEGafuge 1.0
- 2 lâmina para DRX
- Pequena espátula (largura máxima de 0,5 cm)
- Difractor Philips PW 1830 generator com ampola de cobre e respetivos componentes
- Programa de aquisição de dados Philips X'Pert

Procedimentos:

1. Colocam-se os provetes dentro da centrifugadora, durante 15 minutos a 4000 rpm (rotações por minuto).
2. Findo esse tempo, retiram-se os copos, verte-se a água em excesso e com a espátula raspa-se, muito cuidadosamente, o primeiro milímetro do material sedimentado.
3. Coloca-se o material raspado em cima de uma das lâminas, até se obter uma quantidade suficiente para cobrir toda a lâmina.
4. Coloca-se a outra lâmina por cima, compacta-se de forma a espalhar o melhor possível a amostra e faz-se deslizar uma sobre a outra, sem deixar que fiquem sulcos.

- Deixa-se secar à temperatura ambiente e depois leva-se uma das lâminas ao difractómetro, onde se faz uma leitura entre 2° e 30° do ângulo θ , com uma velocidade de varrimento 1°·s⁻¹.

Fração <2 µm (glicolada)Material:

- 1 das lâminas preparadas no esfregaço
- Dessecador
- Etilenoglicol
- Difractómetro Philips PW 1830 generator com ampola de cobre e respetivos componentes
- Programa de aquisição de dados Philips X'Pert

Procedimentos:

- Coloca-se a lâmina dentro do dessecador no mínimo 12h para que o etilenoglicol ocupe os lugares intercamada.
- Passado o período, leva-se a lâmina ao difractómetro e realiza-se a leitura da mesma forma que no ponto 5 da preparação em "normal".

Fração <2 µm (queimada)Material:

- Lâmina preparada no esfregaço e não utilizada para o etilenoglicol.
- Mufla
- Difractómetro Philips PW 1830 generator com ampola de cobre e respetivos componentes
- Programa de aquisição de dados Philips X'Pert

Procedimentos:

- Coloca-se a lâmina não utilizada no etilenoglicol na mufla à temperatura de 520 graus, durante X horas, para que as ligações entre as camadas sejam quebradas.
- Findo esse tempo, espera-se aproximadamente 12h, para que a lâmina arrefeça.
- Coloca-se a lâmina no difractómetro e realiza-se o mesmo procedimento que no ponto 5 da preparação em "normal".

Anexo II.5 – Limites de detecção dos elementos analisados na FRX

É necessário ter em atenção que, apesar de válidos, os limites de detecção apresentados (LD) têm um pequeno erro associado devido ao pouco uso do equipamento, que não permite ter maior certeza. Apenas com mais análises feitas, essa incerteza diminuiu.

<i>Elementos Maiores</i>		<i>Elementos Menores</i>					
<i>Elemento</i>	<i>LD (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>LD (ppm)</i>	<i>Elemento</i>	<i>LD (ppm)</i>	<i>Elemento</i>	<i>LD (ppm)</i>
Si	0,01	As	2	Gd	3	U	5
Al	0,003	Ba	10	La	15	Y	5
Fe	0,01	Ce	10	Nb	3	Sn	8
Mn	0,001	Cl	150	Nd	8	Sr	5
Mg	0,03	Co	6	Ni	9	Ta	5
Ca	0,001	Cr	6	Pb	4	Rb	3
K	0,01	Cs	8	Pr	3	Sn	6
Ti	0,002	Cu	5	Na	220	V	6
P	0,01	Dy	2	Sr	5	-	-
-	-	Ga	2	Th	6	-	-

Anexo II.6 – Preparação de pastilhas para Fluorescência de raios-XMateriais:

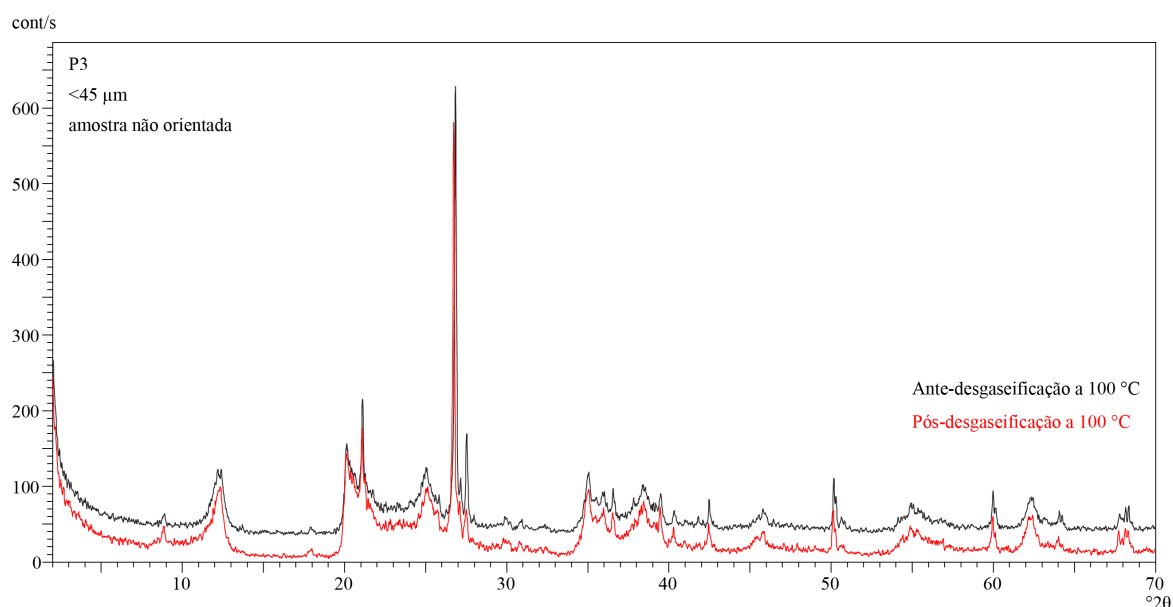
- 10 g de amostra
- Pilão e almofariz de ágata

- Elvacite
- Acetona
- Balança
- Caixa de metal de forma circular
- Prensa *Herzog* e respectivos componente

Procedimentos:

1. Pesa-se 10 g de amostra $< 45 \mu\text{m}$
2. Coloca-se no almofariz e com o pilão desagrega-se até ficar em pó. Não há necessidade de moer previamente, pois a amostra tem a característica de já ser muito fina ($< 45 \mu\text{m}$).
3. Adiciona-se no mínimo 2 mL de Elvacite, dependendo da consistência final, sem deixar que esta fique colada quer ao pilão, quer ao almofariz.
4. Mistura-se muito bem com o pilão e continua-se a desagregar até voltar a ficar em pó.
5. Coloca-se a caixa de metal e o resto dos componentes na prensa hidráulica, e depois a amostra.
6. Eleva-se a pressão até 200 kN, paulatinamente, de modo a que gases intersticiais possam sair, e deixa-se ficar durante 10 a 15 minutos.
7. No final, retira-se a amostra e verifica-se se a superfície está lisa e espelhada. Caso não esteja em condições volta-se a repetir o procedimento.

Neste procedimento, duas amostras (P2 e P3) tiveram de ficar durante dias, pois ao retirar da prensa quebravam sempre, provavelmente devido a gases aprisionados, que não saíram.

Anexo II.7 – Difratogramas do ensaio teste para avaliação das condições de ensaio do método BET**Anexo II.8 – Preparação das amostras para superfície específica****Materiais:**

- Célula e varão de ensaio
- Pedaco de papel
- Base de esferovite para célula
- Lã de vidro
- Azoto
- 2 gramas de amostra $< 45 \mu\text{m}$
- Balança de precisão

- Almofariz e pilão de ágata
- Copo de vidro com capacidade para 100 mL
- 2 pinças

Procedimentos:

1. Desagregar no almofariz de ágata com o pilão
2. Pesar cerca de 0,050 g de amostra na balança de precisão, para dentro do copo de vidro, previamente tarado.
3. Colocar a base de esferovite na balança, tara e colocar a célula e o varão montados, em cima da base, centrado. Registrar a massa do conjunto no caderno do ensaio. Sempre que se toca na base, célula e varão, faz-se com papel para não deixar gordura nos objetos.
4. Tirar da balança o conjunto, desmontar, colocar a amostra dentro da célula. Voltar a montar e colocar novamente na balança, registando a massa do conjunto + amostra.
5. Retirar da balança, fazer um rolo com a lã de vidro com a ajuda de duas pinças, introduzir o rolo dentro da célula montada, de forma a que a lã de vidro fique bem assente no varão e não deixar fios acima do bordo da célula, cortando-os.
6. Colocar dentro da balança e registar a massa do conjunto + amostra + lã de vidro.
7. Depois de todas as massas registadas, preparar o aparelho de BET, e colocar a amostra no compartimento de aquecimento.
8. Marca-se a temperatura de aquecimento nos 100° e fica assim durante aproximadamente 19h.
9. Ao fim das 19h, coloca-se o conjunto no compartimento de análise e a análise faz-se com a introdução faseada de azoto (de cada vez que é introduzido, o aparelho espera que se atinja o ponto de equilíbrio).

Anexo II.9 – Preparação de amostra para pH

Material:

- 30 g da fração <45 µm
- Balão de vidro
- Placa de aquecimento
- Rolo de papel
- Balança
- Sonda InoLab WTW series pH 730, com eléctrodo WTW pH-electrode Sentix 41
- Padrões de pH igual a 4, 7 e 10

Procedimentos:

1. Colocar a água dentro de um balão de vidro
2. Colocar o balão na placa e deixar até atingir o ponto de ebulição e então desligar a placa, sem tirar o balão.
3. Quando já não existirem bolhas no balão tapar com uma rolha feita de papel e deixar até ficar à temperatura ambiente.
4. Pesar 30,00g de amostra.
5. Quando a água desionizada estiver à temperatura ambiente, adicionar 0,75 mL de água à amostra e mexer.
6. Deixar de um dia para o outro.
7. No dia seguinte, ligar a sonda de pH e calibrar com os padrões.
8. Mexe-se a amostra e introduz-se o eléctrodo.

9. Quando o valor de pH se manter estável durante 1 minuto, na segunda cada decimal, regista-se e passa-se para outra amostra e assim sucessivamente até se ter uma medição para cada amostra.

10. Depois repete-se o procedimento para se obter a 2ª medição em cada amostra.

É necessário fazer este procedimento até se ter 3 medições cujos valores não variem mais que 0,05, em cada amostra. Só nessa altura se concluiu a medição do pH numa amostra.

Anexo II.10 – Procedimento para a conformação de provetes

Material:

- Cerca de 2 kg da fração <45 µm seca e desagregada
- Recipiente com capacidade para 2L.
- Extrusadora a vácuo.
- Espátula.
- Tabuleiro.
- Bitola de 10 cm

Procedimentos:

1. Enche-se um recipiente com capacidade para cerca de 2L com amostra seca e desagregada e adiciona-se paulatinamente água. Vai-se misturando manualmente, para homogeneizar a pasta sem deixar que a mesma se pegue às mãos.
2. Depois de preparada, a pasta é colocada aos poucos na extrusadora, onde é cortada e onde perde algumas bolhas de ar, devido à passagem pela câmara de vácuo.
3. Na saída da extrusadora está montada uma boca com o molde necessário à obtenção de provetes em forma de paralelepípedo, com secção trapezoidal, onde se procede ao corte dos provetes com comprimento próximo de 15 cm (nunca inferior a 10 cm)
4. Seguidamente ao corte, são marcados com a bitola na parte paralela ao plano da mesa de trabalho que tenha menos comprimento, e deixados num tabuleiro a secar à temperatura ambiente.

Anexo II.11 – Procedimento para a preparação da pasta para os ensaios reológicos

Material:

- 400 g da fração <45 µm seca e desagregada.
- 320 mL de água destilada.
- Copo de plástico com capacidade para 500 mL.
- Espátula.
- Batedeira.

Procedimentos:

1. Misturar, aos poucos, os 400 g de amostra com os 320 mL de água destilada dentro do copo de plástico.
2. Mexe-se muito bem com a espátula de forma a obter-se uma pasta muito bem homogeneizada e sem grumos.
3. Para melhorar a homogeneização utilizar a batedeira.

Anexo II.12 – Curva de desfloculação e viscosidade

Material:

- Espátula
- Copo de plástico com 600 ml de capacidade de trabalho
- Viscosímetro Brookfield HBDV-II⁺ e respectivos componentes
- Pipeta com 0,2 ml de capacidade
- Hexametáfosfato de sódio

Procedimentos:

1. O viscosímetro Brookfield HBDV-II⁺ é preparado de acordo com o seu modo operativo interno, coloca-se a haste correta e introduz-se a haste na suspensão.
2. Por baixo da haste existe um pequeno recipiente com água ligeiramente aquecida, para ajudar ao processo. Dentro desse recipiente existe uma placa de metal onde se coloca o copo com a pasta, e este, fica 1 cm mergulhado na água.
3. Uma vez tudo a pronto, selecciona-se a velocidade de 100,0 RPR, liga-se o motor que faz a haste rodar e aguarda-se cerca de 30 segundos antes de se registar a leitura da viscosidade referente a esta velocidade.
4. Desliga-se o motor e retira-se a haste de dentro do copo que contém a pasta. Com o auxilio da pipeta adicionam-se 0,2 ml de hexametáfosfato de sódio à pasta, misturando-se muito bem com a espátula. Coloca-se novamente a haste dentro da pasta, liga-se o motor e quando o valor da viscosidade for estável durante cerca de 1 minutos, regista-se, bem como a quantidade de hexametáfosfato de sódio.
5. Repete-se o ponto anterior até que a viscosidade apresente um valor acima do anterior.
6. O ponto imediatamente antes do inicio do aumento da viscosidade corresponde ao ponto de desfloculação.

Anexo II.13 – Procedimento para a realização do ensaio da taxa de formação de paredeMaterial:

- Suspensão final do ensaio da viscosidade (Anexo II.12).
- Molde de gesso.
- Cronómetro.
- Régua graduada em milímetros.

Procedimentos:

1. Logo após o valor da viscosidade ter subido, coloca-se a pasta (que não está exatamente no ponto de desfloculação, mas está muito próximo e o procedimento é igual para todas as amostras) dentro do molde de gesso até ficar completamente cheio.
2. Iniciamos o cronómetro e após 5 minutos medimos, com a régua, a espessura de parede formada (distância entre o limite interno do molde de gesso e a parte líquida da amostra) e repete-se o mesmo aos 7 minutos.
3. Com estes 2 valores mais o inicial (aos 0 segundos a espessura é 0), pode-se traçar uma recta e o declive corresponde à taxa de formação de parede.

Anexo II.14 – Ciclos de cozedura em fornocerâmica

Tabela com os ciclos utilizados para cozer as provetes. TA – temperatura ambiente.

Estádios (°C)	Programa 1	Programa 4	Programa 5
	950 °C	1100 °C	1200 °C
TA – 60		6 minutos	
60 – 100		10 minutos	
110 – 580		2 horas	
580 – 950	3 horas		
950	15 minutos		
580 - 1100		4 horas e 15 minutos	

1100		15 minutos	
580 – 1200			5 horas
1200			15 minutos

No final de cada ciclo o forno desliga-se automaticamente e a temperatura decresce gradualmente.

Anexo II.15 – Procedimentos para a realização do ensaio da capacidade de absorção de água

Material:

- Marcador ou lápis
- Balança
- Estufa (FRB)
- Balança
- Água destilada
- Gobelé com cerca de 2000 ml de capacidade
- Placa de aquecimento
- Pinça metálica
- Pano ou camurça húmida

Procedimentos:

1. Seleccionam-se 3 metades de provetes de cada amostra e temperatura, depois de realizada a resistência mecânica à flexão.
2. Os provetes são secos em estufa, aproximadamente aos 110°C, até se atingir a massa constante (m_{sec}) de cada provete. Para que se atinja a massa constante, é necessário que o valor de massa observado (através de pesagem e registo do valor em g e arredondado às décimas) passadas sensivelmente 12h de secagem, seja igual ao valor de massa observado passadas mais 6h (12h+6h). Se essa igualdade não se verificar, tem-se que repetir as observações até que dois valores observados consecutivos sejam iguais.
3. Atingida a massa constante, enche-se o gobelé de água destilada e coloca-se em cima da placa de aquecimento, ligando-a e deixa-se aquecer até a água entrar em ebulição. Uma vez a água em fervura, emergem-se os provetes na água, deixando-se ferver durante cerca de 2h.
4. Ao fim das 2h, coloca-se o gobelé sobre uma placa de madeira, deixando arrefecer até atingir a temperatura ambiente do laboratório. Depois, retiram-se os provetes da água, enxugam-se com o pano húmido para se evitar perda de água absorvida, e pesam-se os provetes, registando a sua massa (m_{sat}) em g e arredondado às décimas.
5. Com os valores da massa em seco e com água absorvida, aplica-se a equação seguinte e obtém os valores de capacidade de absorção de água em percentagem

$$absorção = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100.$$

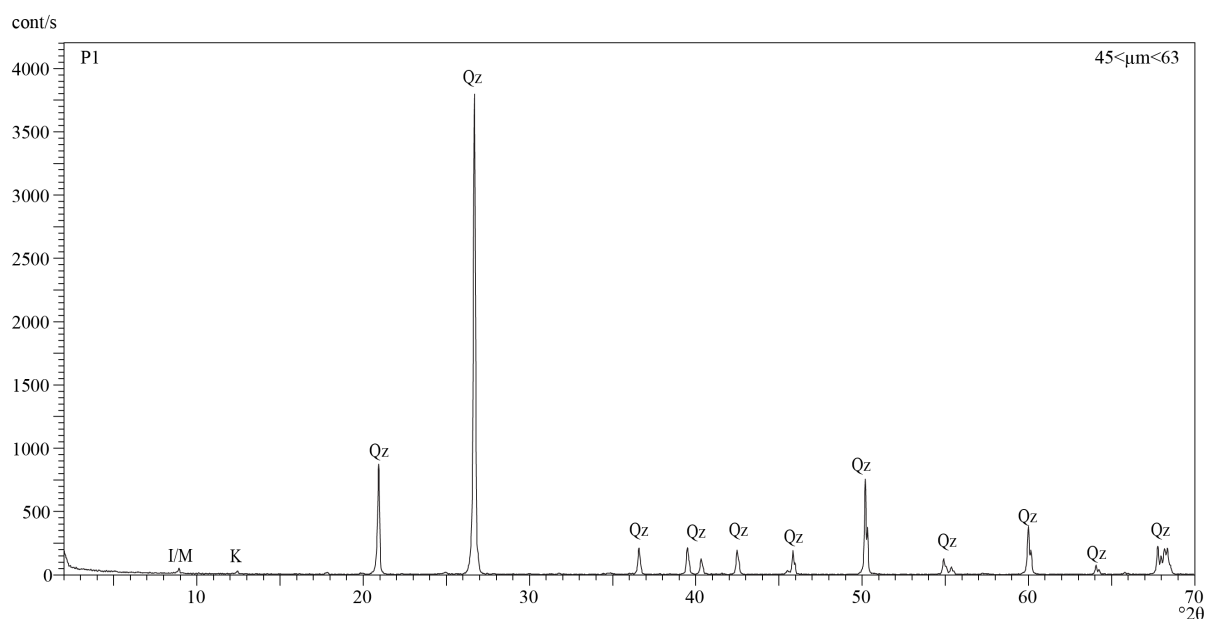
Anexos III

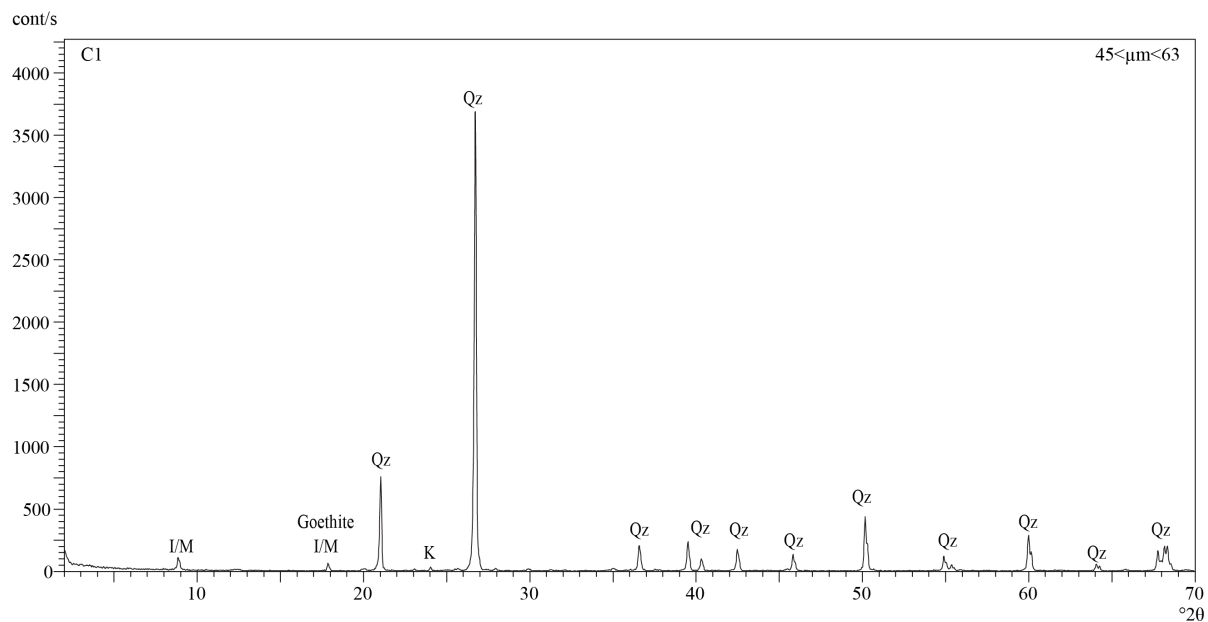
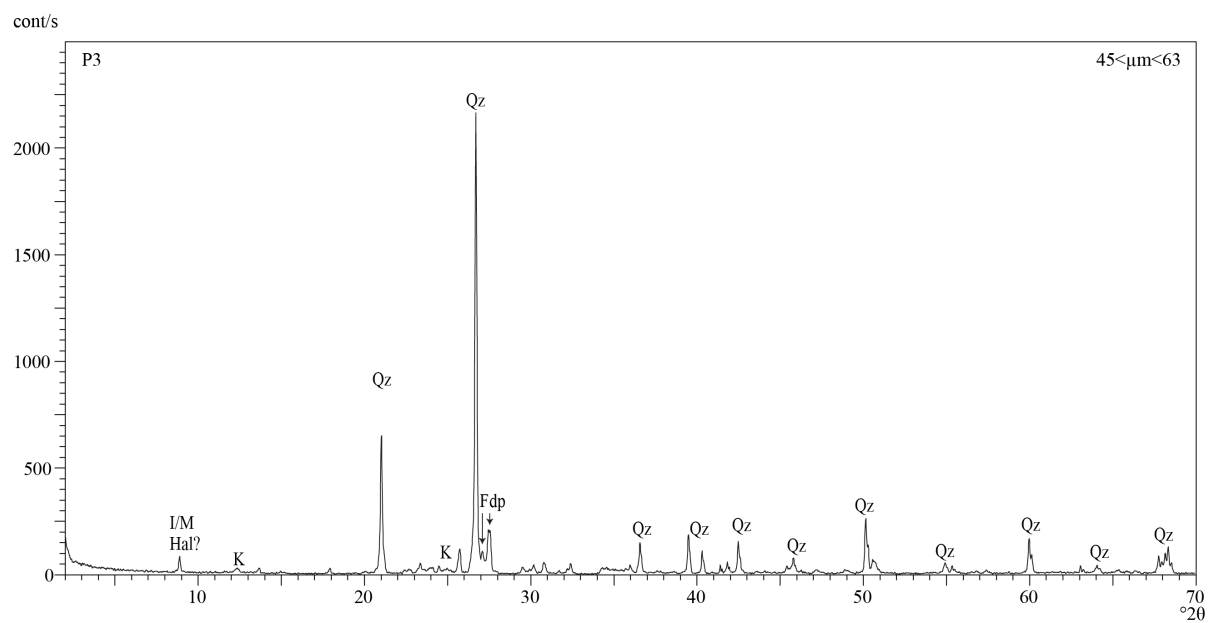
Anexo III.1 - Aproveitamento (rendimento) da amostra com partículas de d.e.e. <63µm, <45 µm, <2 µm e a diferença entre ambos da primeira fase de campo. Os dados para "Rendimento <45 µm" e "Rendimento <2 µm" foram estimados. * corresponde à primeira amostragem de P1.

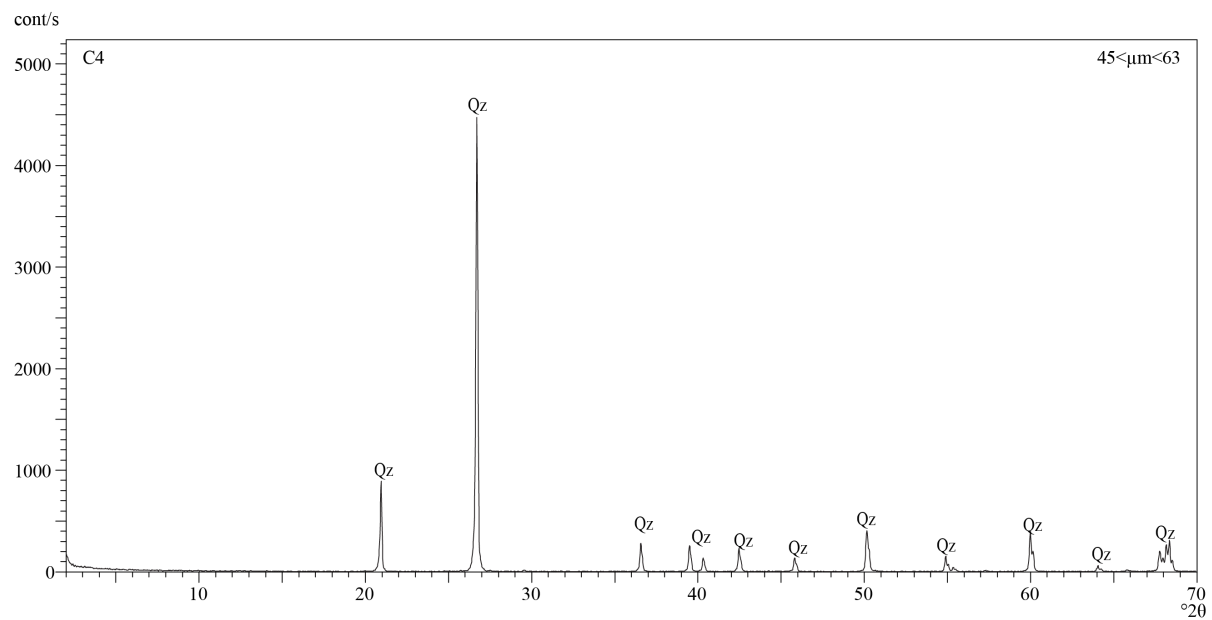
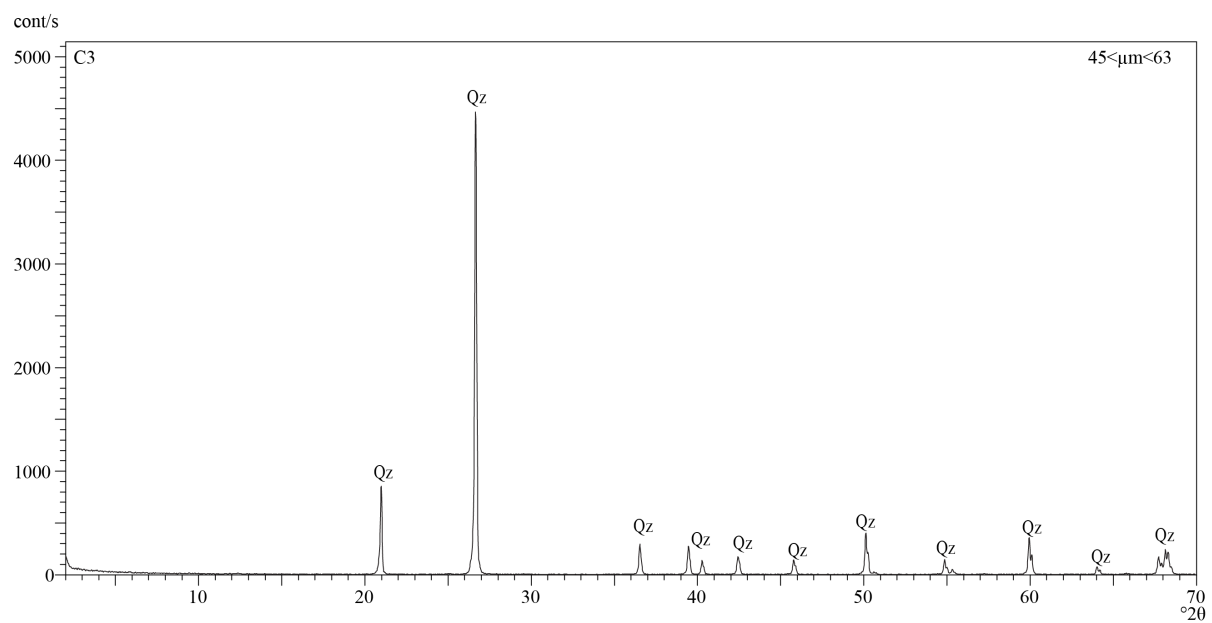
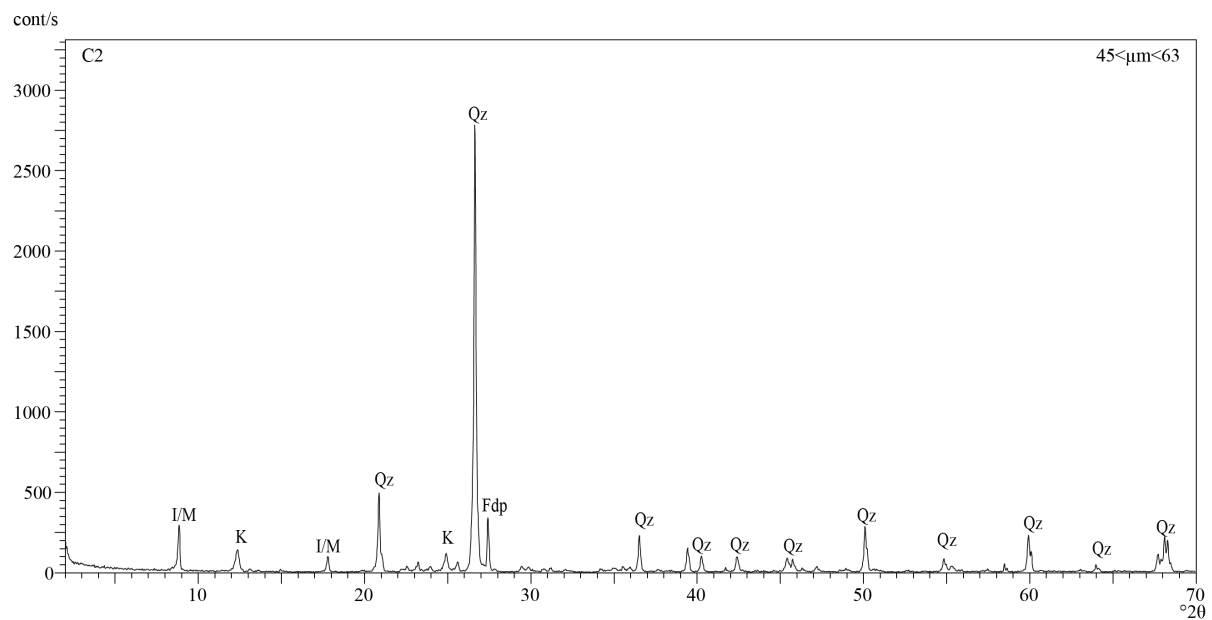
Idade	Amostra	Rendimento			$R_{63\mu m} - R_{45\mu m}$
		<63 µm	<45µm	<2 µm	
Pliocénico	SAC-BS	13 %	12 %	2 %	1 %
	SAC-BI*	6 %	5 %	1 %	1 %
	SAC-RS	9 %	9 %	2 %	0 %
	P2	9 %	9 %	1 %	0 %
Cretácico Inferior	C1	97 %	92 %	12 %	5 %
	C2	23 %	21 %	3 %	2 %
	SAC-VAB	16 %	15 %	2 %	1 %
	SAC-VAA	32 %	31 %	5 %	1 %
	SAC-ITopo	10 %	9 %	1 %	1 %
	C3	7 %	7 %	1 %	0 %
	C4	98 %	96 %	16 %	2 %
	SAC-CB	12 %	12 %	3 %	0 %
	C5	16 %	15 %	2 %	1 %
	C6	24 %	22 %	2 %	2 %

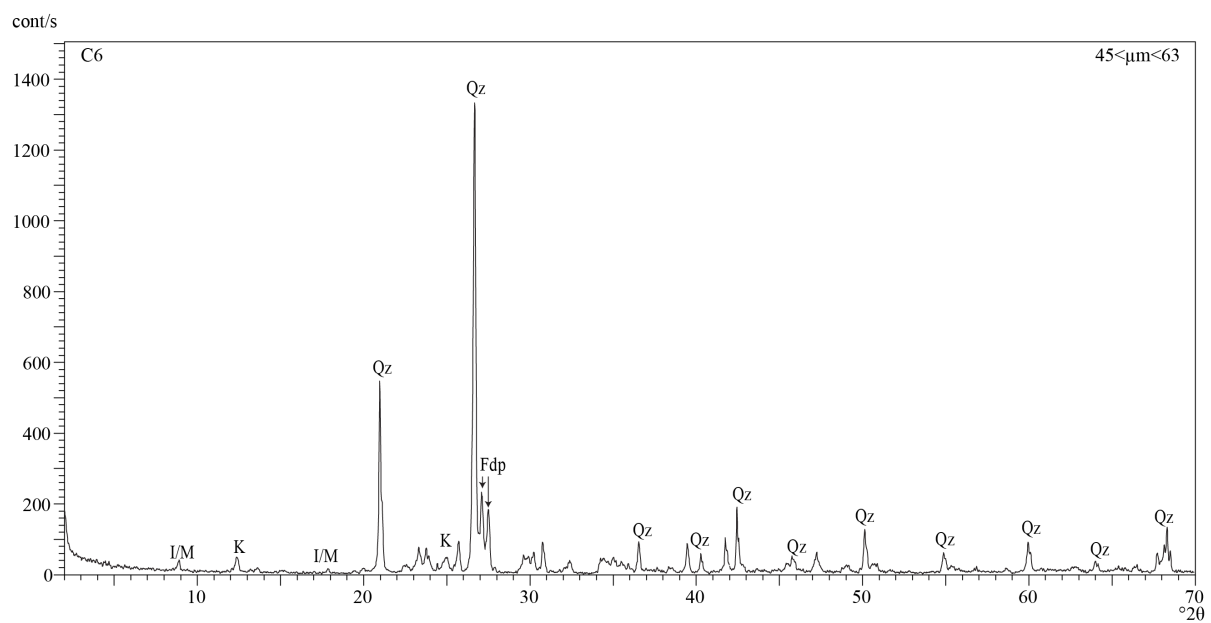
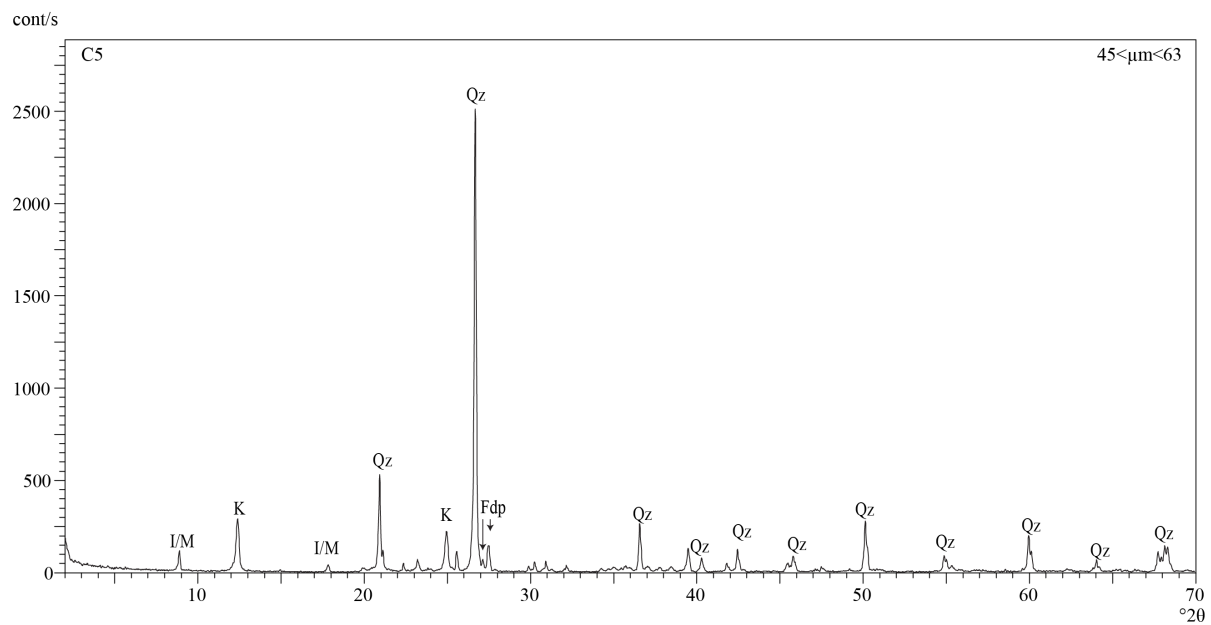
Anexo III.2 – Difractogramas de amostra não orientada da fração entre 63 e 45 µm

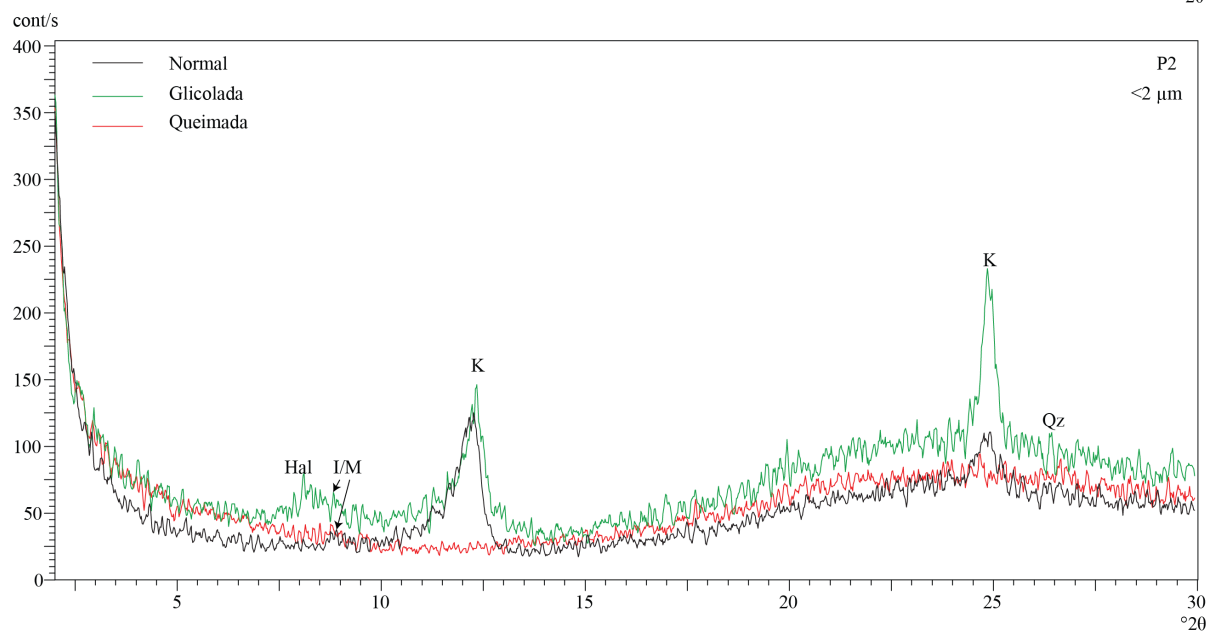
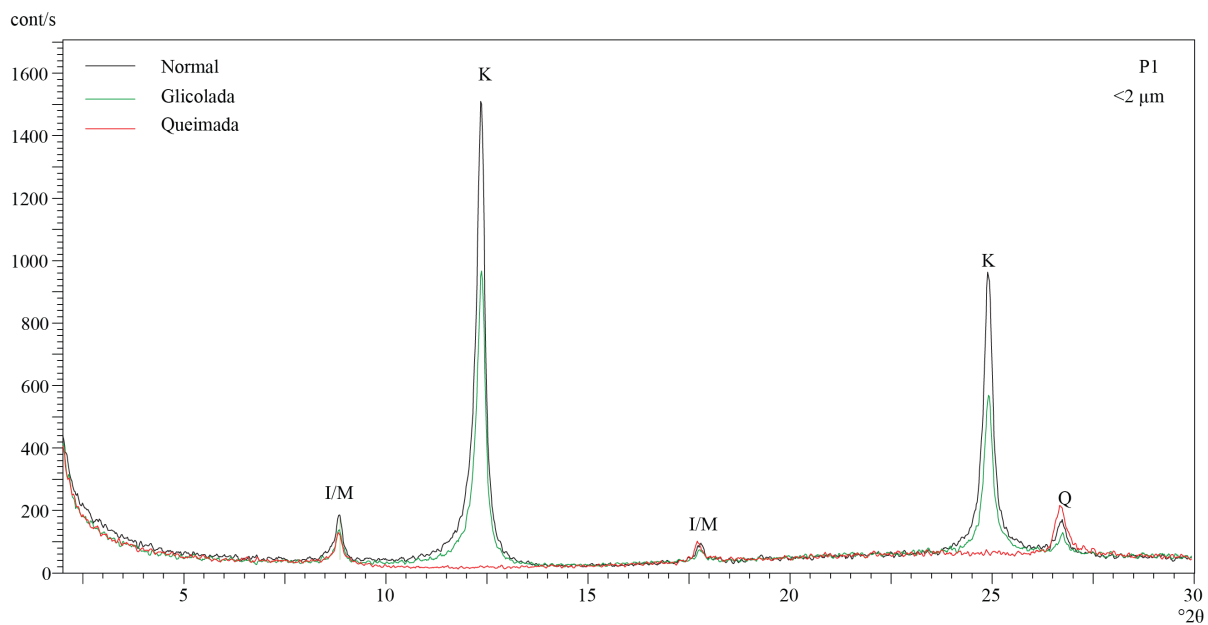
Seguem-se os difratogramas da fração entre 45 e 63 µm feitos à amostra não orientada. A mineralogia principal está assinalada pela seguintes siglas: Qz – quartzo, K – caulinite, I/M – ilite/moscovite, Hal – halosite, Fdp – feldspato. A escala vertical está em contagens por segundo e a horizontal em $^{\circ}2\theta$.

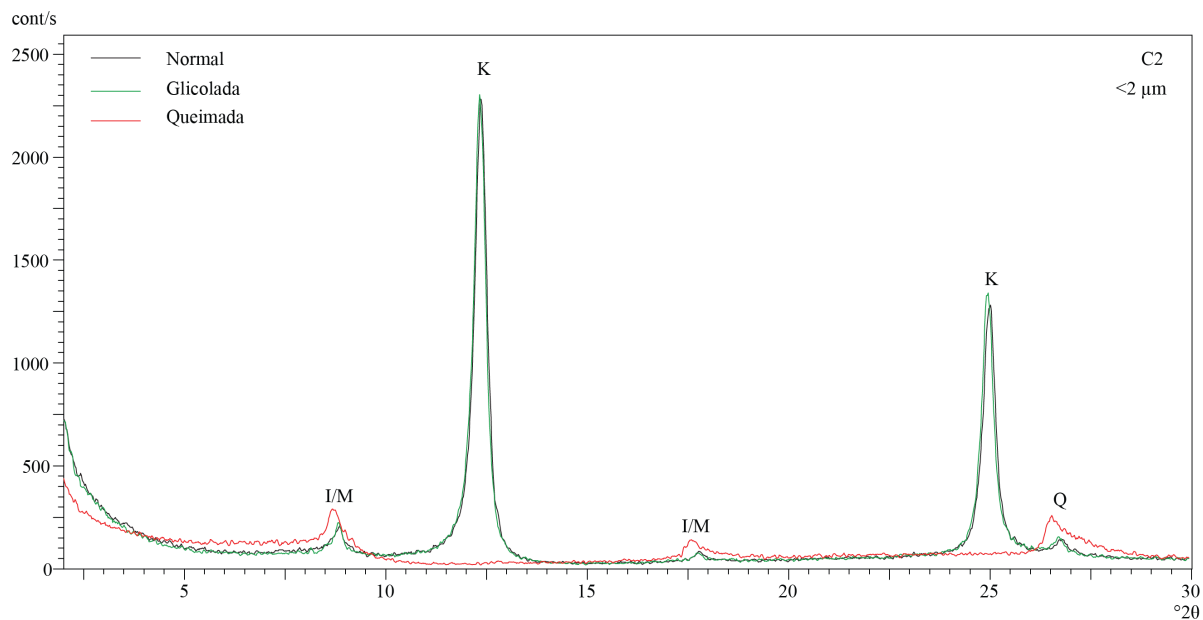
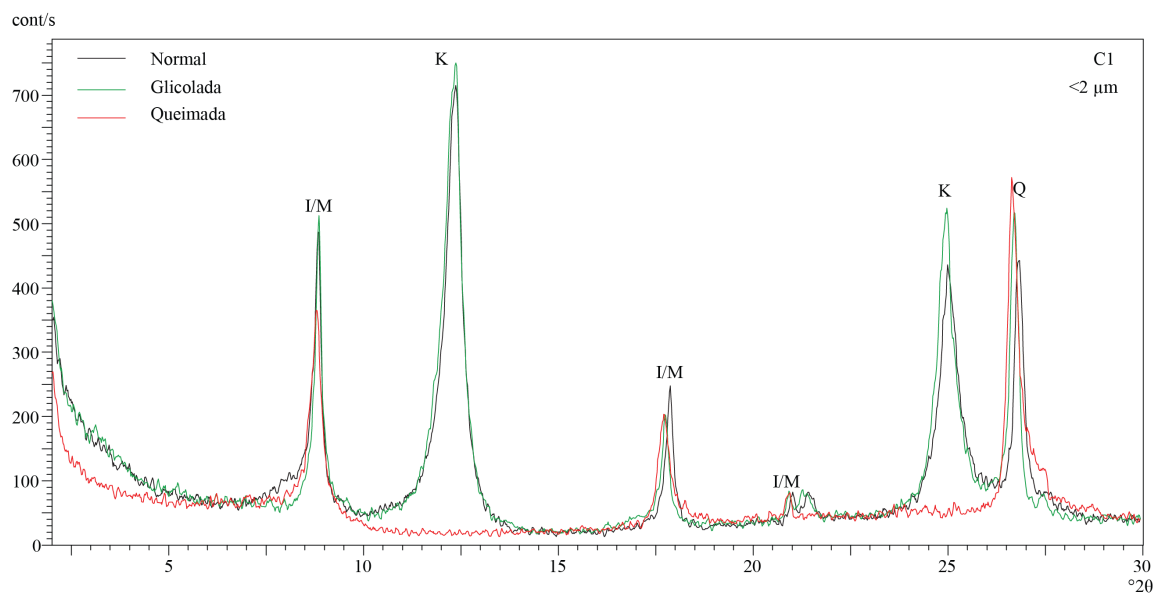
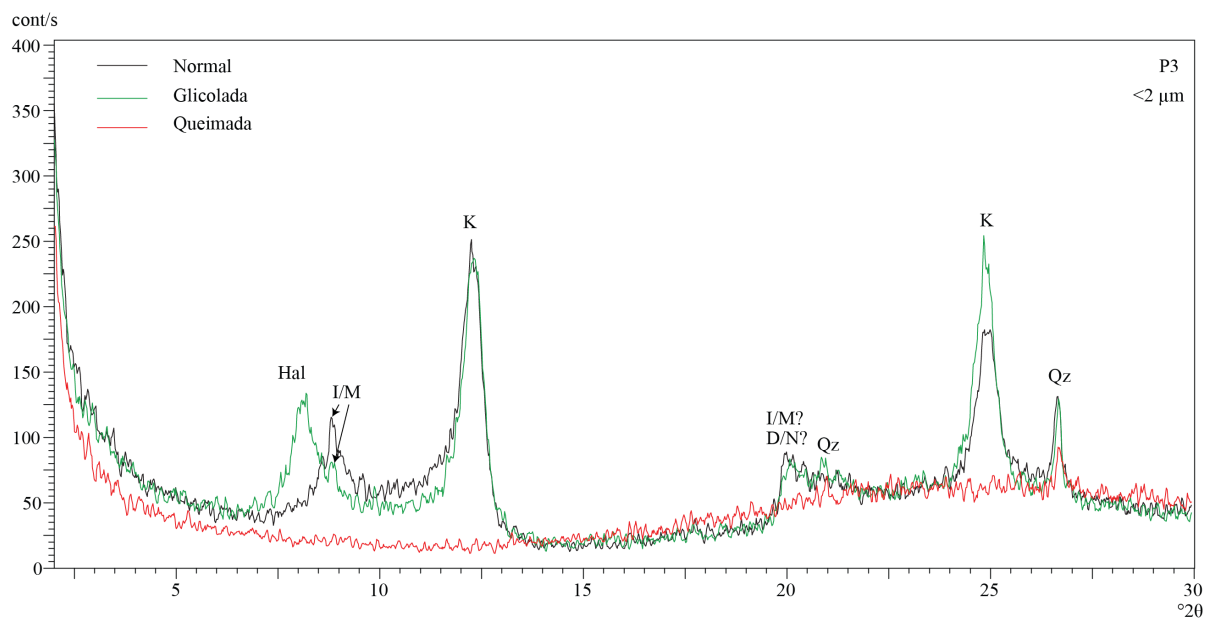


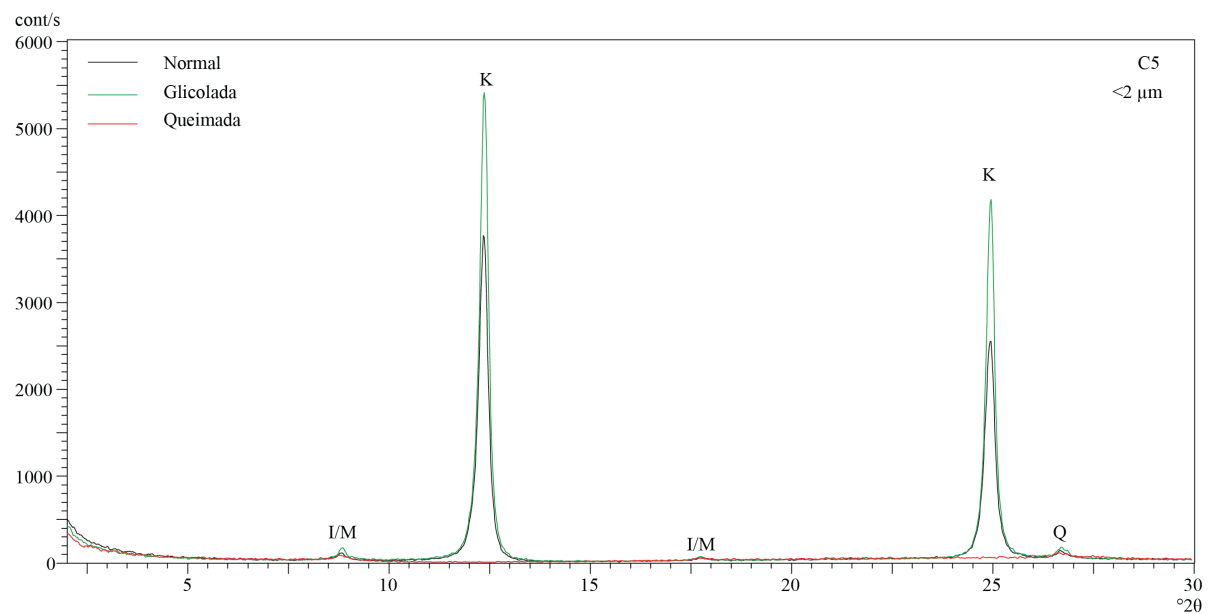
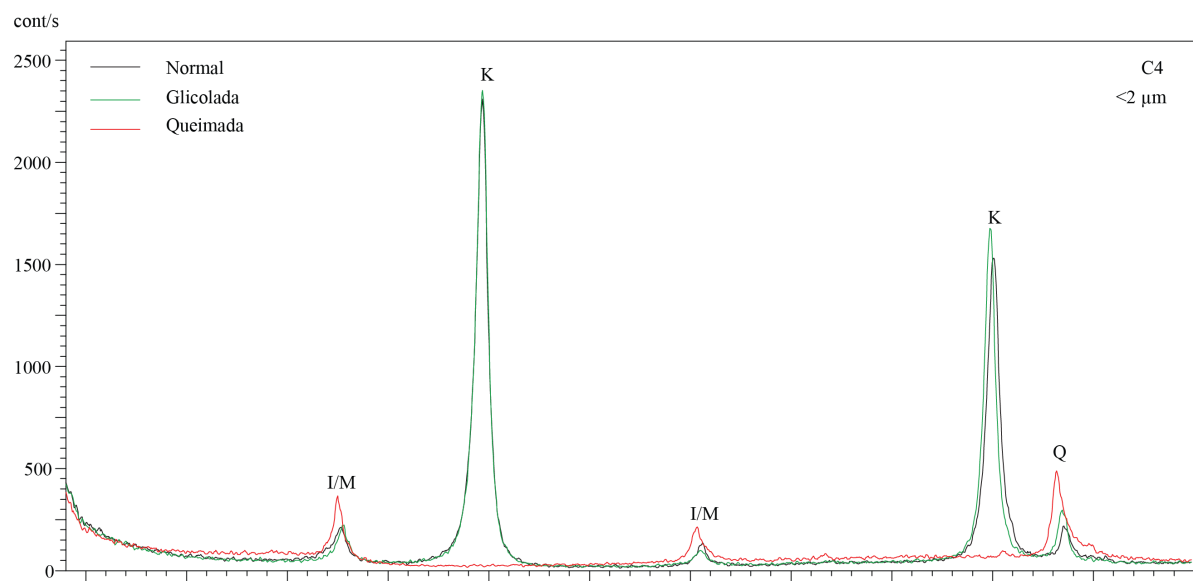
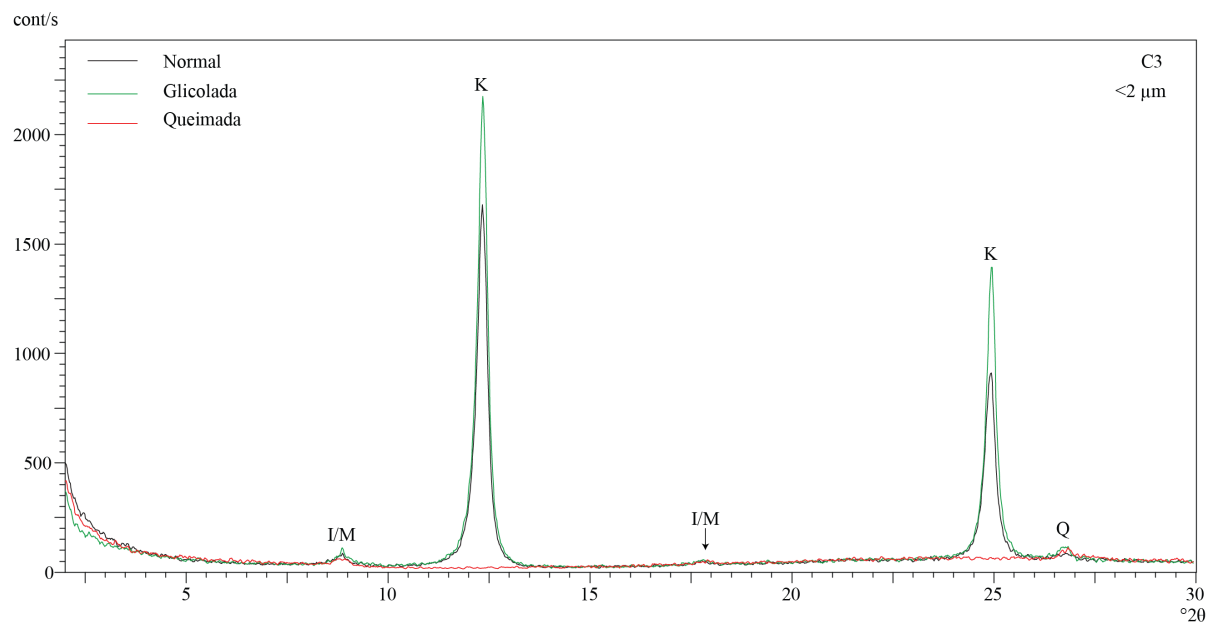


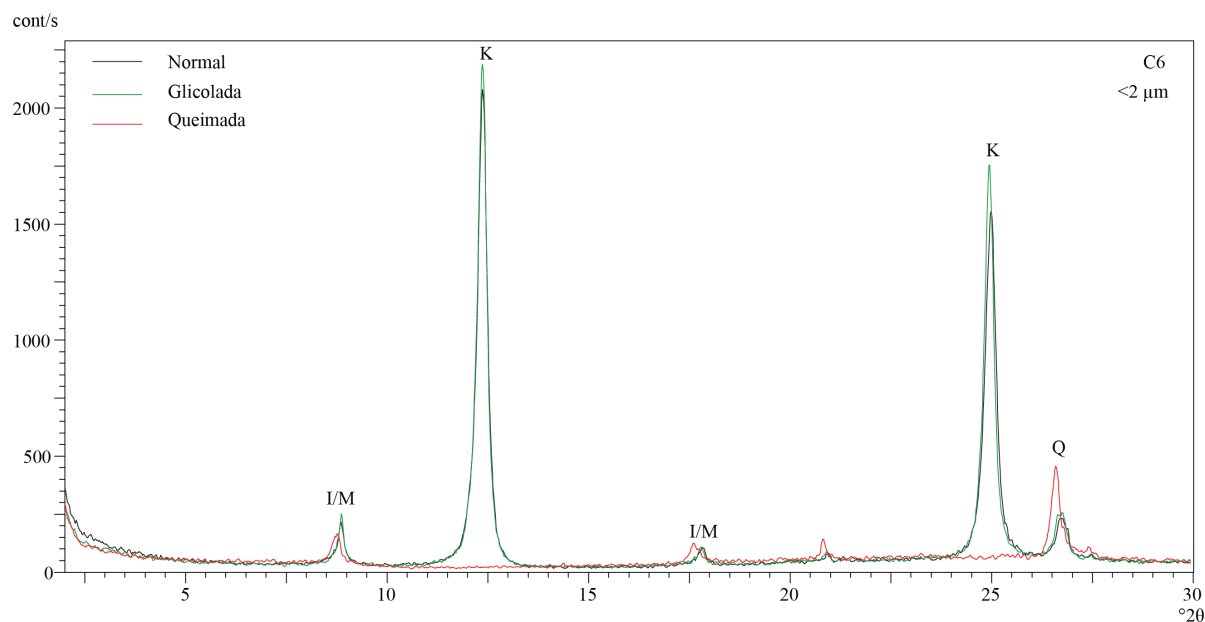




Anexo III.3 – Difratogramas da fração <2 μm de amostra orientada normal, glicolada e queimada

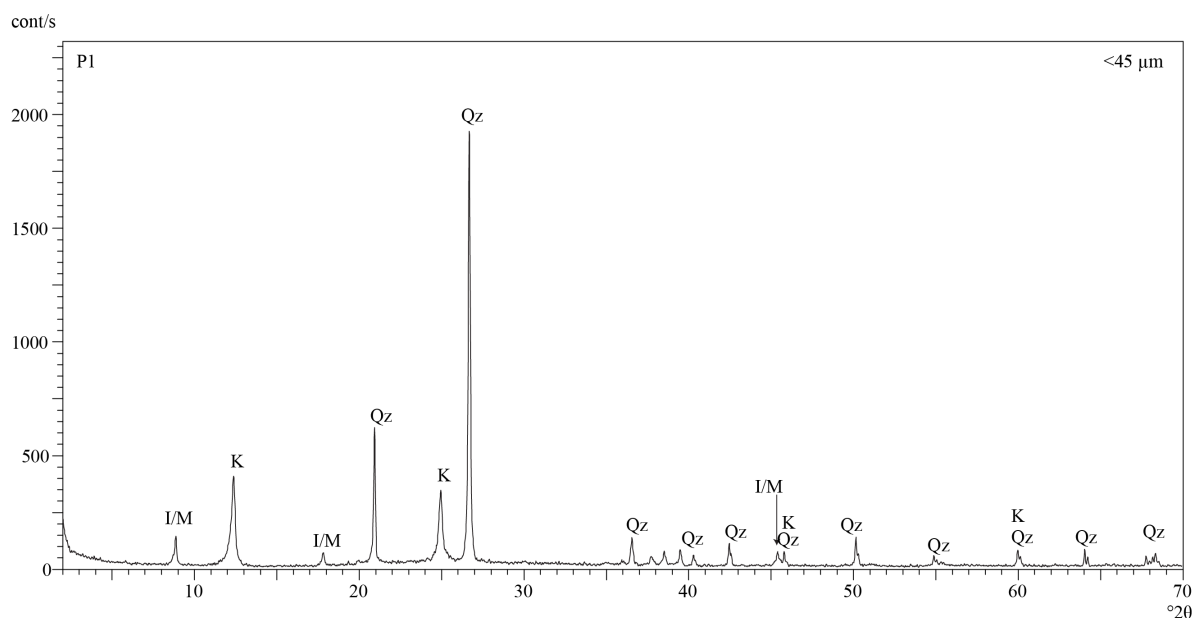


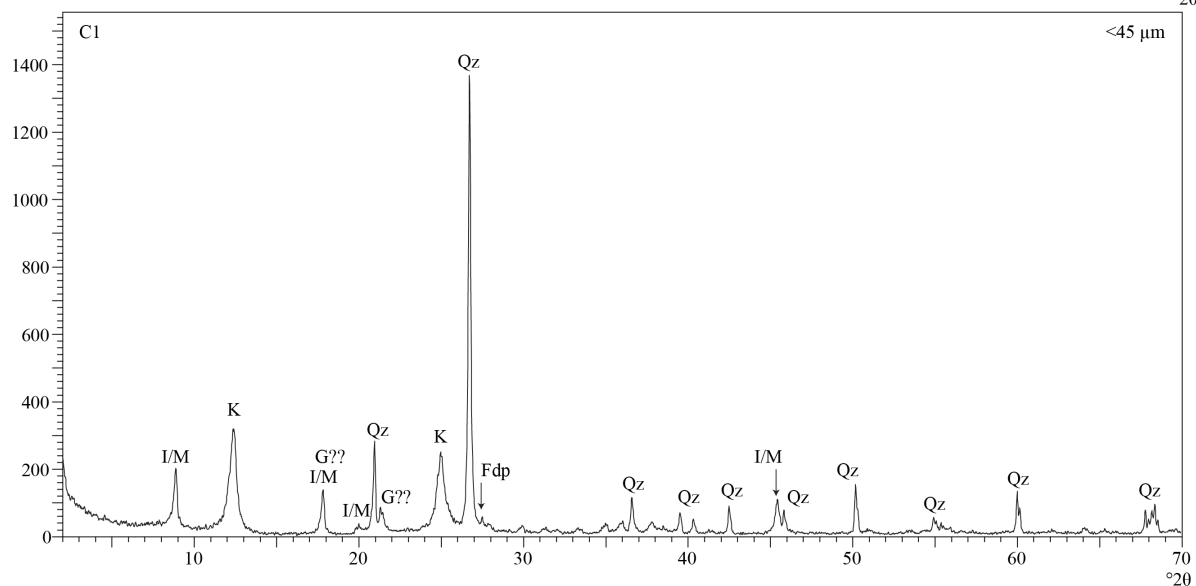
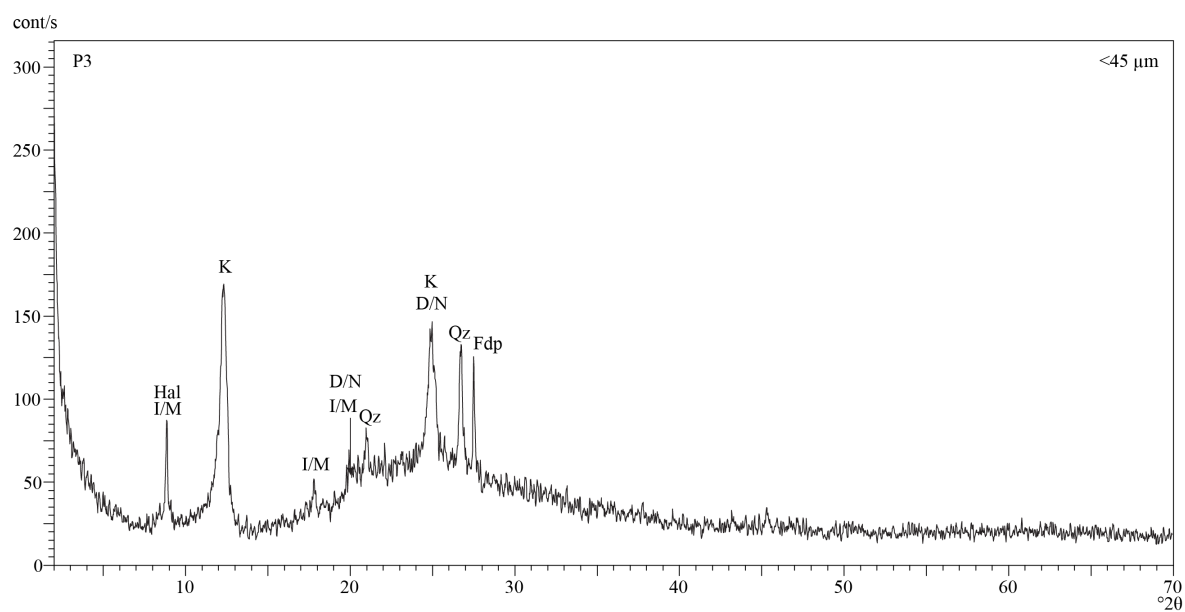
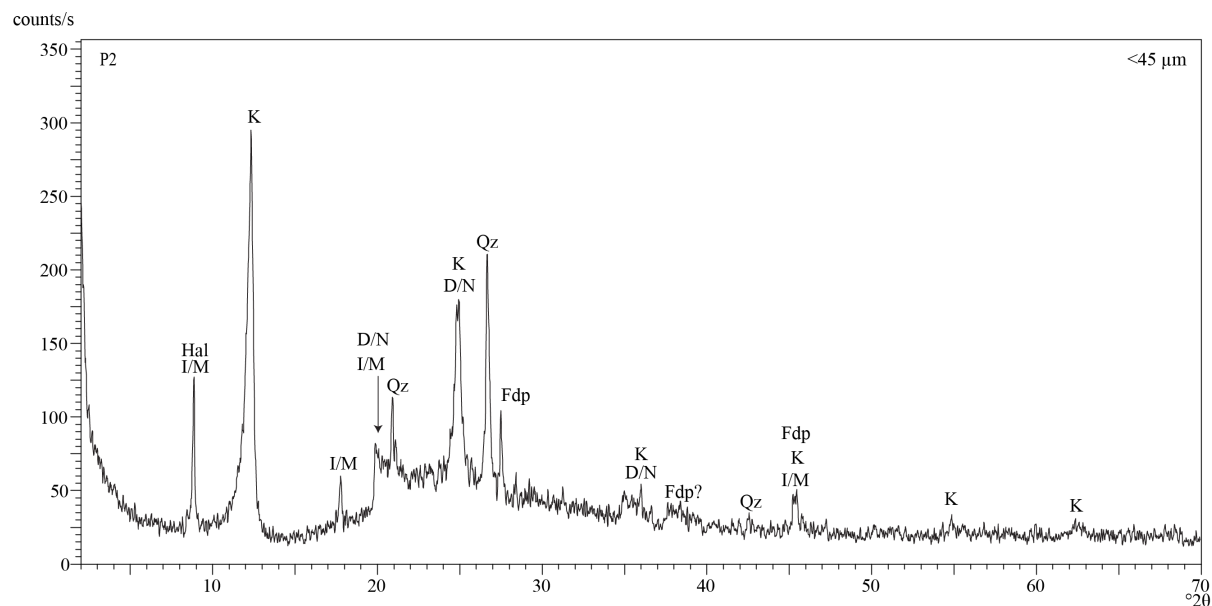


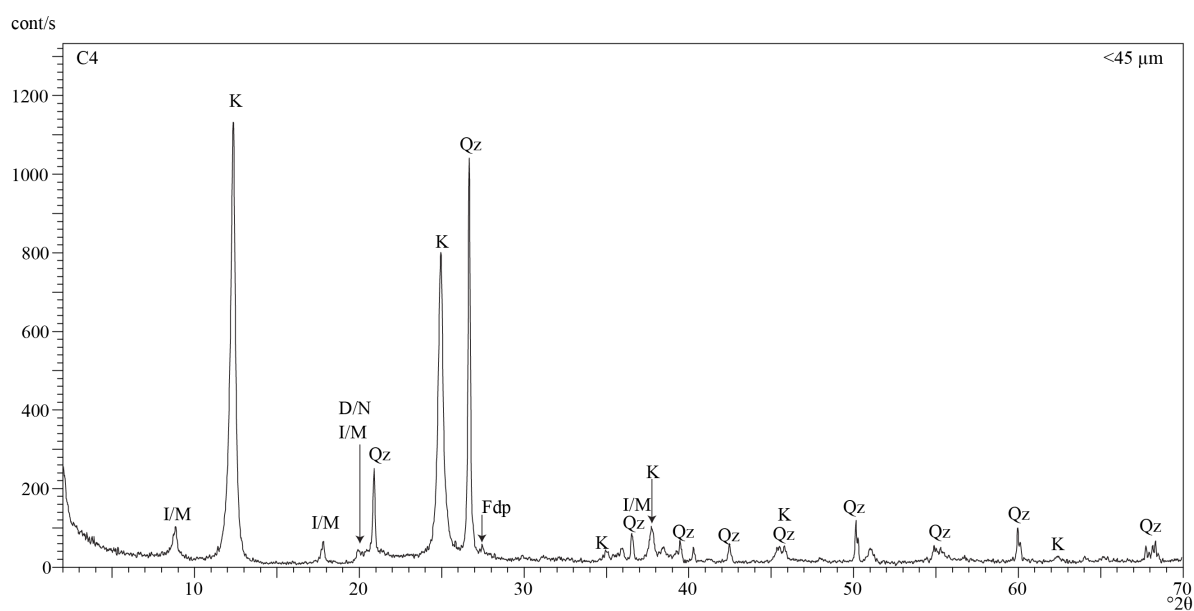
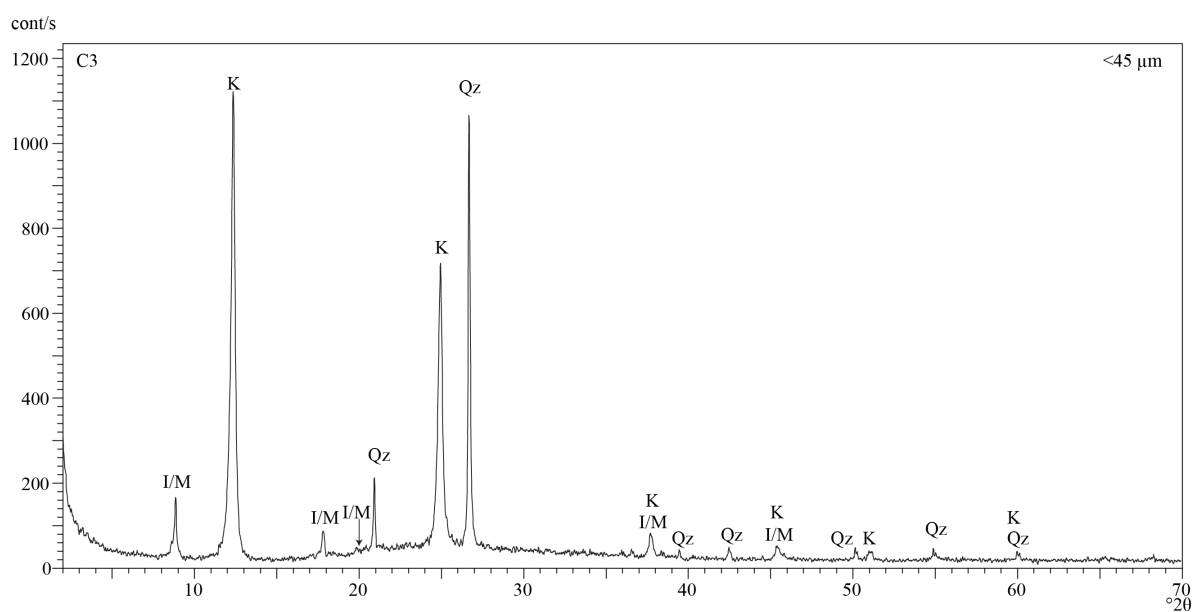
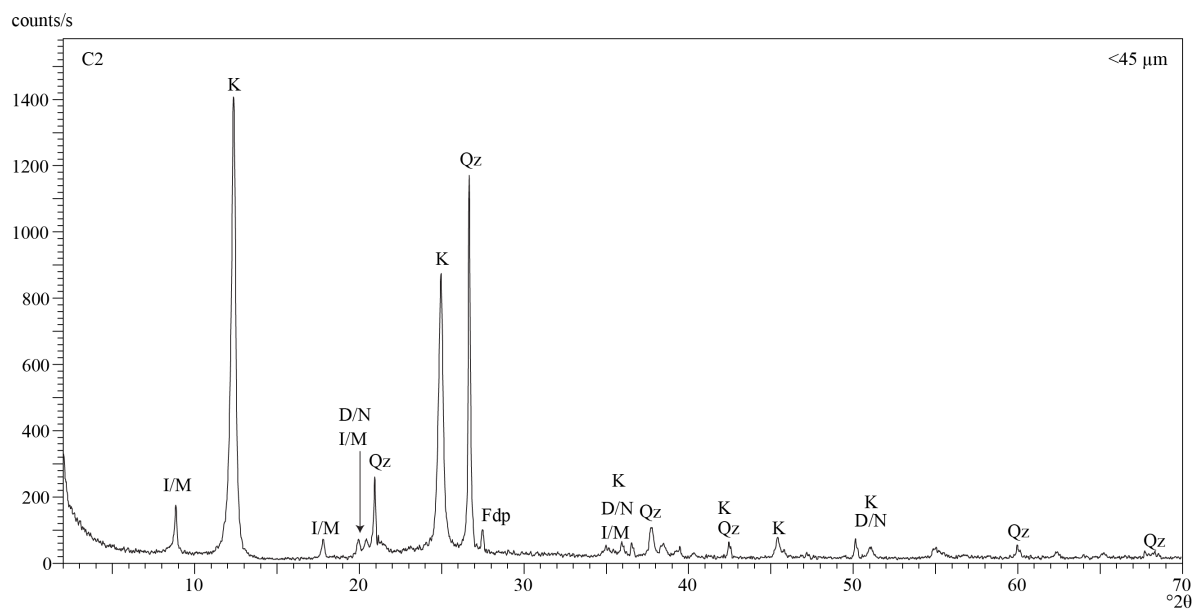


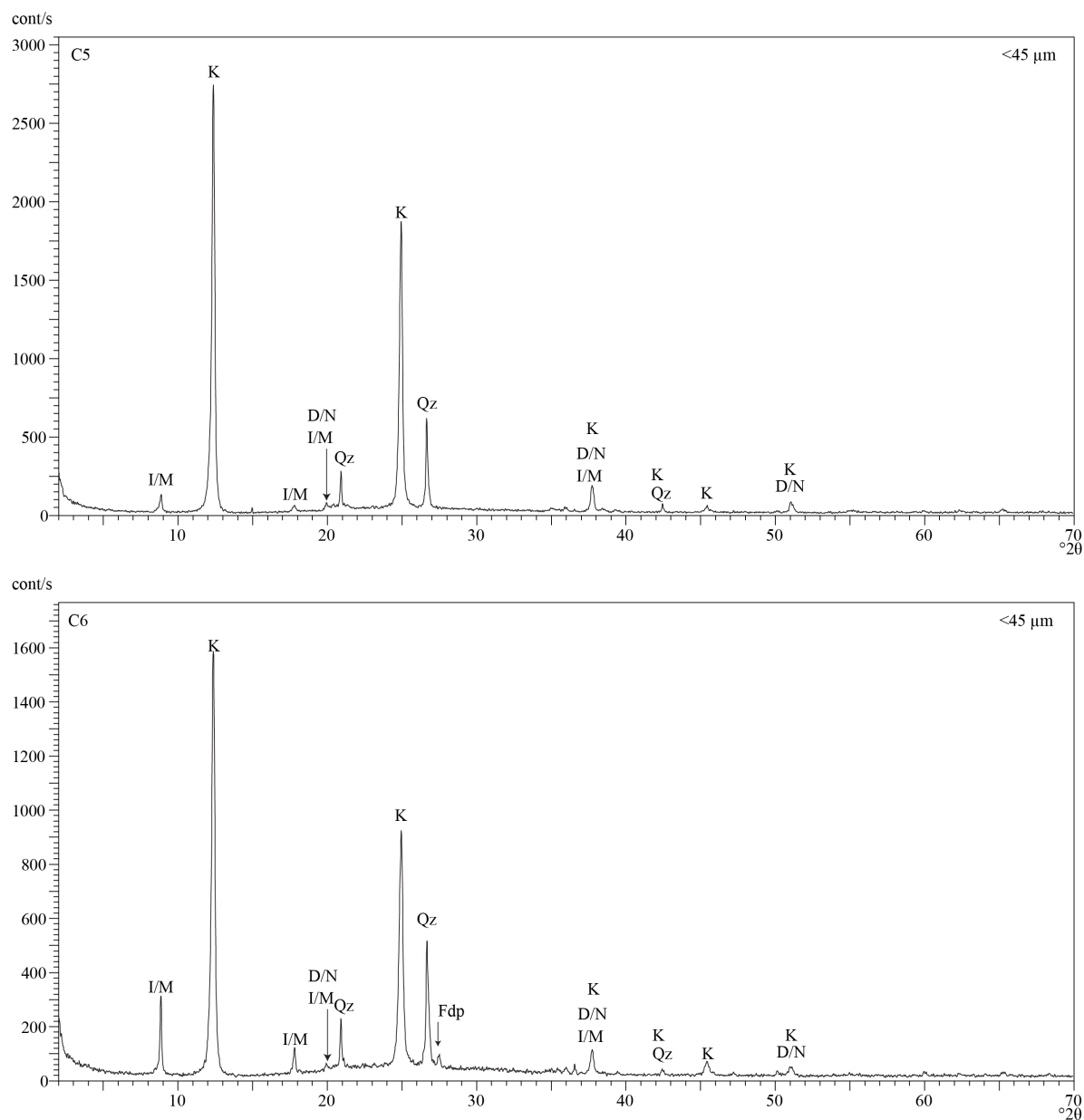
Anexo III.4 – Difratogramas de amostra orientada da fração <45 μm (fração principal)

Em seguida apresentam-se os difratogramas da fração <45 μm não orientado que serviu de base para a identificação mineral e para a quantificação qualitativa. A mineralogia principal está assinalada pela seguintes siglas: Qz – quartzo, K – caulinite, D/N – dickite/nacrite, I/M – ilite/moscovite, Hal – halosite, Fdp – feldspato. A escala vertical está em contagens por segundo e a horizontal em °2θ.









Anexo III.5 – (página seguinte) Gráficos do ajuste matemático efetuado para calcular o grau de cristalinidade segundo o Índice WIRI (Chmielová & Weiss, 2002)

Em todos os gráficos a curva mais espessa corresponde ao difratograma e as curvas mais finas são a individualização das reflexões, de modo a evitar interferências o melhor possível.

